



Ecole Doctorale 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

N° attribué par la bibliothèque

—/ | | | | | | | | | |

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux»

présentée et soutenue publiquement par

M^{elle} Mathilde LEBOEUF

Soutenue le 17 Décembre 2007

<p>INFLUENCE DES PARAMETRES DU PROCEDE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES ET RHEOLOGIQUES DES POLYAMIDES CHARGES DE NOIR DE CARBONE</p>
--

Directeurs de thèse : Thierry Coupez – Bruno Vergnes

Jury :

M. Philippe CASSAGNAU	Rapporteur
M. Francesco CHINESTA	Rapporteur
M. Jean-François FELLER	Examineur
M. Nessim GHAMRI	Examineur
M. Thierry COUPEZ	Examineur
M. Bruno VERGNES	Examineur

Remerciements

Merci à :

Mes directeurs de thèse, Bruno Vergnes et Thierry Coupez, pour leur suivi tout au long de ces trois ans.

Ma reconnaissance s'adresse à Bruno Vergnes pour avoir suivi avec attention, pertinence et efficacité mon travail, ainsi que pour avoir toujours su se montrer motivé et disponible quand j'en ai eu besoin.

Je remercie également Thierry Coupez pour avoir été pédagogue avec moi tout en me faisant profiter de son esprit innovant. Merci de m'avoir fait confiance et d'avoir suivi ma thèse, même si nos périodes de travail ensemble ont été parfois un peu décousues dans le temps.

Messieurs, cela a été un immense plaisir pour moi de travailler avec vous, j'ai beaucoup appris pendant ces trois années, aussi bien d'un point de vue scientifique que relationnel.

Mes directeurs industriels : Nessim Ghamri, Benoit Brûlé et Jean-Jacques Flat, pour m'avoir fait confiance et pour avoir suivi ce travail avec toujours beaucoup d'intérêt. Je tiens également à remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai été amenée à travailler au Cerdato et, plus particulièrement, Gilles Mahieu pour son aide lors des essais sur le co-malaxeur et pour toute l'énergie qu'il a déployé pour arriver à finir mes plans d'essais, parfois un peu ambitieux.

Jean François Agassant pour m'avoir accueillie dans son groupe de recherche et pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail.

Messieurs Philippe Cassagnau et Paco Chinesta pour avoir accepté de rapporter ma thèse. Je tiens également à remercier M. Feller d'avoir accepté de participer à ce jury et d'en être le président.

Toutes les personnes qui m'ont aidées pendant ces trois ans, et plus particulièrement Benoit H. pour m'avoir initiée à la Cimlib (un sacré défi !!), Greg pour son aide en numérique, Fabien pour sa hotline SOS Cimlib, Michel-Yves pour les images de microscopie, Christian et Wiboon pour leur aide en rhéologie et les personnes de l'atelier.

Je souhaite également témoigner mon amitié aux nombreuses personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années, et plus particulièrement à :

Rudy avec qui j'ai partagé d'enrichissantes et agréables discussions, Luisa, Hugues, Julien et Marc B pour leur gentillesse et leur aide sans faille, ainsi que Brigitte H. pour son accueil bienveillant et son perpétuel sourire.

Remerciements

Mes collègues de bureau. Mariane pour sa bonne humeur et ses formidables histoires qui ont égayées la vie du bureau, Grand Seb et son flegme légendaire, Benoit H. et son originalité, Masha K. et nos fous rires partagés, mais aussi Gilles pour sa frénésie du rangement et de l'ordre qui nous faisait défaut jusque là...

Les personnes du théâtre, Lise : Merci pour tout et prends bien soin de toi, Alexis, Alice, Julien, Elio, Erwan, Evelyne, Marc , Mariane, Simon.

Mes amis rencontrés au Cemef avec lesquels j'ai passé des moments formidables autour d'un café, d'un repas, en falaise, en vacances ou sur des skis. Je pense tout particulièrement à Alice et ses délicieux baklawas, Grand Seb : mon infailible collègue de bureau, Greg et notre soutien humoristique mutuel, Jah : notre GO à tous, merci à toi pour les moments que l'on a partagé ensemble, Marc : parfait Don Juan ou Thomas Diafouarus suivant les circonstances, Maria et Harald : les plus gentils vikings jamais rencontrés et P'tit Seb : le meilleur assureur des Alpes Maritimes. La thèse sans vous aurait été bien plus triste. Merci d'avoir toujours essayé de rire à mes blagues...je sais que j'avais dit que l'on n'en parlait plus...mais je n'ai pas réussi.....

Sylvie M. avec laquelle j'ai partagé des moments fabuleux et hors du temps. Merci Sylvie, du fond du cœur.

En cette fin de thèse, j'ai également une pensée pour Ma Mimie Chérie, mon amie de toujours et ma mangeuse préférée de Michoko.

Je souhaiterais également témoigner à mes parents et à ma soeur, tout l'amour et toute la reconnaissance que j'ai pour eux. Je leur dédie ce travail. Merci pour votre soutien inconditionnel dans les moments difficiles et merci d'avoir toujours accepté mes décisions sans me juger.

J'envoie également une belle pensée à mon petit neveu. Bienvenu dans notre famille mon petit Loulou!!!

Enfin, une belle et douce pensée pour Fabien.

Remerciements

à mes parents et à ma sœur,

Remerciements

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	----------

<i>Chapitre 1 : Présentation des matériaux et techniques</i>	<i>5</i>
---	-----------------

1.1. Les matériaux	9
1.1.1. Le polyamide	9
1.1.2. Le Pébax®	12
1.1.3. Rhéologie de la matrice PA-Pébax	13
1.1.4. Le noir de carbone	15
1.1.5. Les formulations	16
1.2. Les outils de mélanges	17
1.2.1. le mélangeur interne	17
1.2.1.1. Description de l’outil.....	17
1.2.1.2. La fabrication des produits.....	18
1.2.2. Le co-malaxeur Buss	19
1.2.2.1. Présentation des éléments de vis du co-malaxeur Buss	20
1.2.2.2. Présentation des configurations 11D et 15D du co-malaxeur Buss	21
1.2.2.2.1. Configuration 11D du co-malaxeur Buss	22
1.2.2.2.2. Configuration 15D du co-malaxeur Buss	23
1.3. Caractérisation des propriétés électriques par mesures de résistivité	24
1.3.1. Réalisation des plaques.....	24
1.3.1.1. Plaques réalisées au Cerdato	24
1.3.1.2. Plaques réalisées au Cemef	25
1.3.2. Mesures de résistivité	25
1.3.2.1. Résistivité superficielle (norme ASTM D 257)	25
1.3.2.2. Résistivité volumique ASTM D 257	26
1.3.2.3. Appareillage	27
1.3.3. Validation de la mesure	27
1.3.3.1. Etude de la résistivité locale des plaques	27
1.3.3.2. Paramètres des essais	28
1.3.3.3. Résultats de résistivités locales	28
1.3.3.4. Mesure du taux de noir de carbone réel	30

1.3.4. Courbe de percolation.....	30
1.4. Caractérisation rhéologique par balayages successifs	31
1.4.1. Le protocole	31
1.4.2. Validation du protocole	32
1.4.2.1. Influence de la géométrie des plateaux	32
1.4.2.2. Influence du domaine de déformation.....	33
1.4.2.3. Influence du nombre d'oscillations	35
1.4.2.4. Reproductibilité des mesures	36
1.5. Caractérisation rhéologique couplée aux mesures électriques.....	37
1.5.1. Description et mise en place de l'essai	37
1.5.2. Validation du protocole	38
1.5.2.1. Validation des mesures rhéologiques.....	39
1.5.2.2. Reproductibilité des mesures	39
1.5.2.3. Mesures couplées sur la matrice.....	40
 <i>Chapitre 2 : Dispersion de noir de carbone en mélangeur interne.....</i>	 <i>43</i>
2.1. Influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques.....	49
2.1.1. Influence des différents paramètres des essais	49
2.1.1.1. La température	49
2.1.1.2. La vitesse de rotation des rotors.....	52
2.1.1.3. Le temps de mélange.....	54
2.1.2. Bilan.....	56
2.2. Caractérisations microscopiques.....	58
2.2.1. Caractérisation MET.....	58
2.2.1.1. Etude morphologique d'un mélange chargé de 14% de noir de carbone..	58
2.2.1.2. Influence du taux de charges.....	60
2.2.1.3. Influence des conditions de mise en œuvre.....	62
2.2.2. Caractérisation AFM	63
2.2.3. Conclusions sur la caractérisation par microscopie.....	65
2.3. Caractérisation rhéologique	66
2.3.1. Rhéologie des polyamides chargés de noir de carbone	66
2.3.1.1. Balayages en temps	66
2.3.1.2. Balayage en déformation.....	67

2.3.1.3. Balayages en fréquence.....	68
2.3.2. Balayages en déformation pour une formulation chargée de 16% de NC.....	69
2.3.3. Influence du taux de noir sur les balayages en déformation.....	71
2.3.4. Influence des conditions de mise en œuvre sur les balayages en déformation.....	74
2.4. Caractérisations rhéologiques et électriques simultanées	77
2.4.1. Résultats pour une formulation chargée de 18% de noir de carbone	77
2.4.2. Influence du taux noir de carbone sur des produits mélangés dans une même condition.	79
2.4.3. Influence des conditions de mise en œuvre sur les mesures couplées.....	84
2.4.3.1. La vitesse de rotation des rotors	84
2.4.3.2. La température	87
2.5. Conclusion	90

Chapitre 3 : Dispersion de noir de carbone en co-malaxeur Buss..... 91

3.1. Présentation et comparaison des configurations du co-malaxeur Buss utilisées	97
3.1.1. Comparaison des configurations 11D et 15D.....	97
3.1.2. Influence de l'extrudeuse de reprise	100
3.1.3. Bilan.....	100
3.2. Influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques	101
3.2.1. Influence de la température	102
3.2.2. Influence du débit	104
3.2.3. Influence de la vitesse de rotation de la vis	107
3.2.4. Bilan et discussion	110
3.3. Influence de la position de la trémie d'introduction	112
3.3.1. Influence sur la température de la matière le long de l'outil	112
3.3.2. Influence sur les propriétés électriques.....	115
3.4. Influence du profil de la vis sur les propriétés électriques.....	116
3.4.1. Etudes préliminaires	116
3.4.2. Les profils étudiés	117
3.4.3. Résultats.....	119
3.4.3.1. Effets sur l'intensité du moteur	119
3.4.3.2. Effets sur la température de la matière le long du co-malaxeur	120

3.4.3.2.1.Relevés des températures TM2.....	121
3.4.3.2.2.Relevés de températures TM4	122
3.4.3.3. Synthèse	123
3.4.3.4. Effets sur les propriétés électriques.....	123
3.4.3.5. Conclusion	126
3.5. Caractérisation microscopique	127
3.6. Caractérisations rhéologique et électrique simultanées	129
3.7. Conclusion	132

Chapitre 4 : Modélisation directe d'agglomérats..... 135

4.1. Généralités sur le traitement des interactions fluide-solide	141
4.2. Modélisation du problème	142
4.2.1. Représentation du sous-domaine solide.....	143
4.2.2. Transport du sous domaine solide	143
4.2.2.1. Méthode « Volume of Fluid ».....	143
4.2.2.2. Méthode « Level Set » ou courbe de niveau	144
4.2.2.3. Représentation d'une population de N particules.....	145
4.2.3. Calcul du champ de viscosité multi-domaine	147
4.2.4. Le déplacement des particules	150
4.2.4.1. Déplacement des particules par un schéma explicite	150
4.2.4.2. Déplacement des particules par un schéma implicite.....	151
4.3. Evolution de la dynamique d'une particule solide à la dynamique d'un agglomérat	152
4.3.1. Régime hydrodynamique et non hydrodynamique.....	152
4.3.2. Evolution de plusieurs particules en régime hydrodynamique.....	152
4.3.2.1. Cas de deux particules.....	152
4.3.2.2. Cas de plusieurs particules	153
4.3.3. Représentation d'un ensemble de particules : l'agglomérat	154
4.3.3.1. Les forces	154
4.3.3.2. Le modèle de forces	155
4.3.3.3. Relation force d'adhésion – viscosité.....	158
4.4. Implémentation de la méthode numérique dans la Cimlib	160
4.4.1. Algorithme de calcul.....	160

4.4.2. Représentation des domaines.....	161
4.4.3. Nuage de particules constituant l'agglomérat.....	161
4.4.3.1. Construction de l'agglomérat.....	161
4.5. Conclusion	163

Chapitre 5 : Modélisation de la dispersion d'agglomérats..... 165

5.1. Etude bibliographique	169
5.1.1. Descriptions des mécanismes de dispersion	171
5.1.1.1. La rupture	171
5.1.1.2. L'érosion	172
5.1.1.3. Bilan sur les mécanismes de dispersion	172
5.1.2. Influence du taux de cisaillement sur les mécanismes de dispersion	173
5.1.3. Les lois d'érosion.....	175
5.1.3.1. Modèle de Kao et Mason (1975).....	175
5.1.3.2. Modèle de Powell et Mason (1982)	176
5.1.3.3. Modèle de Rwei et al. (1991).....	179
5.1.3.4. Modèle de Bohin et al. (1996).....	182
5.1.3.5. Modèle de Scurati et al. (2002)	184
5.1.3.6. Modèle de Collin (2004)	186
5.1.3.7. Bilan sur les lois d'érosion.....	188
5.1.4. Etudes numériques de la dispersion.....	190
5.2. Déplacement des particules.....	194
5.2.1. Modèle de particule solide.....	194
5.2.1.1. Comportement d'une particule dans un écoulement de cisaillement	194
5.2.1.2. Influence de la topologie de l'agglomérat.....	196
5.2.1.3. Influence de la valeur de la viscosité solide sur le comportement de l'agglomérat	198
5.2.2. Influence du schéma de déplacement des particules	200
5.2.2.1. Schéma explicite	200
5.2.2.2. Schéma implicite.....	202
5.2.2.3. Conclusion	204
5.2.3. Forces d'adhésion	205
5.2.3.1. Mise en place d'une distance minimale d'interaction.....	206
5.2.3.2. Influence de la largeur de la zone d'interpénétration.....	210

5.2.3.3. Influence de la largeur de la bande d'interaction	213
5.3. Application à la dispersion d'agglomérats	216
5.3.1. Mécanismes de dispersion d'un amas.....	216
5.3.2. Etude de la cinétique de dispersion	218
5.3.2.1. Influence du taux de cisaillement sur le mécanisme d'érosion	218
5.3.2.1.1. Cas 2D.....	218
5.3.2.1.2. Cas 3D.....	223
5.3.3. Comportement d'un agglomérat constitué de 1000 particules	226
5.4. Conclusion	229
 Conclusions & Perspectives.....	231
 Bibliographie.....	239

Introduction

L'incorporation de charges dans les polymères est une technique couramment employée car elle permet de modifier et d'améliorer les propriétés finales du matériau, mais aussi d'élargir son domaine d'application. De plus, elle est un moyen économique pour développer de nouveaux matériaux répondant à des applications spécifiques. Ces charges peuvent être de différentes natures, le plus souvent ce sont des poudres métalliques, du noir de carbone ou des charges minérales. Excepté pour les nanocomposites qui sortent du cadre de notre étude, leur taille est, après dispersion, de l'ordre du micron. Leur présence améliore les propriétés mécaniques du matériau, sa tenue en température ou encore ses propriétés électriques, comme dans le cas du noir de carbone (NC) qui permet la fabrication de polymères conducteurs.

Les polymères conducteurs sont utilisés pour de nombreuses applications dans l'industrie automobile. Ils servent, par exemple, dans la fabrication des tuyaux d'essence reliant le réservoir au moteur. Ces tubes sont composés de plusieurs couches, chacune ayant un rôle différent. Certaines ont des propriétés barrière, qui empêchent l'essence de traverser la structure, ou des propriétés mécaniques, qui assurent la bonne tenue mécanique du tuyau en cas de choc. D'autres, comme la couche interne qui est en contact avec l'essence, ont des propriétés électriques. Leur rôle est d'évacuer l'électricité statique générée par le frottement de l'essence sur le tuyau car cette accumulation de charges pourrait, en cas de choc, provoquer une étincelle, puis une explosion. Chaque couche a donc un rôle précis mais l'ensemble de la structure doit également avoir un comportement global répondant au cahier des charges. Par exemple, pour permettre la bonne tenue mécanique du tuyau lors d'un choc, l'ensemble des couches doit résister à l'impact. Donc, dans le cas de la couche conductrice, celle-ci doit avoir de bonnes propriétés électriques mais également avoir une bonne tenue mécanique. Or, il est connu que l'introduction de noir de carbone modifie les propriétés mécaniques. Donc, tout l'enjeu de cette étude est donc d'obtenir les propriétés électriques requises avec un minimum de noir de carbone. Pour cela, il est d'abord nécessaire de comprendre les caractéristiques des polymères conducteurs.

Les propriétés électriques d'un polymère conducteur sont obtenues grâce à la dispersion de charges conductrices dans la matrice isolante car, au-dessus d'une concentration critique, les particules de NC vont former un réseau qui permettra aux électrons de circuler à travers cette matrice. On observe une amélioration très rapide des propriétés électriques du matériau quand on augmente les charges. Ce phénomène est appelé la percolation et la fraction volumique critique (ou le poids critique), permettant de créer le réseau conducteur, est appelée seuil de percolation.

La percolation est un phénomène purement topologique car les propriétés électriques obtenues dépendent uniquement de l'organisation des charges les unes par rapport aux autres. Kohijiya et al. (2005) et Pécastaing (2005) ont montré, par des observations en microscopie, que des liaisons peuvent être dues à des contacts directs entre les particules de noir de carbone, mais elles peuvent également se former entre deux particules séparées par un film très fin de polymère, par effet tunnel. Ces auteurs estiment cette

distance à quelques nanomètres.

Afin de prévoir la percolation, plusieurs auteurs proposent des modèles pour expliquer ce phénomène. Lux (1993) les classent en différentes catégories, dont les deux principales sont :

- Les modèles de percolation statistiques [Bueche (1972), Kirkpatrick (1973), Zallen (1983)]. Ce sont les principaux modèles présentés dans la littérature. Cependant, ils ne concernent pas les problèmes de conductivité électrique mais plutôt les phénomènes de percolation appliqués aux transitions liquide-gel ou paramagnétique/ferromagnétique par exemple.
- Les modèles de percolation thermodynamiques [Wessling et al. (1988), Sumita et al. (1991)]. Ces modèles sont proposés pour des mélanges de polymères et de noir de carbone, car les prédictions des modèles statistiques ne correspondent pas aux fractions critiques déterminées expérimentalement. Ces modèles prennent en compte les interactions interfaciales à la frontière entre les charges et la matrice et ils interprètent le phénomène de percolation comme un procédé de séparation de phase.

Si l'on étudie l'ensemble de ces modèles en détail, on remarque que les paramètres les plus importants pour décrire ce phénomène sont la taille et la géométrie des particules, leur quantité et leur distribution dans la matrice isolante, les interactions entre les particules et la matrice et les conditions de mélange. Il y a donc plusieurs voies possibles pour optimiser des polymères conducteurs.

Dans le cadre de notre étude, les matériaux et la formulation des produits sont fixés par l'application et on cherchera à optimiser ces produits en étudiant l'influence des conditions de procédé lors du mélangeage. Des études de ce type ont déjà été réalisées avec des outils tels que des extrudeuses monovis ou des mélangeurs internes [Manas-Zloczower et al. (1982), Yu et al. (1998), Das et al. (2002), Huang (2002), Feller et PetitJean (2003)]. Les principales difficultés rencontrées dans ces travaux sont que, pour des taux de NC importants (>10%), la caractérisation des mélanges est très délicate, ce qui rend la compréhension des phénomènes de percolation difficile. Pour notre étude, nous serons donc confronté à cette difficulté puisque nous travaillerons dans cette gamme de taux de charges. De plus, la société Arkema, qui est à l'initiative de ce projet de recherche, prépare les polymères conducteurs à l'aide d'un co-malaxeur Buss. Cet outil industriel est une extrudeuse monovis ayant des mouvements de rotation et de translation simultanés. C'est donc un outil compliqué, qui est encore peu étudié et mal connu.

Les objectifs de cette étude seront donc multiples. Tout d'abord, nous commencerons par déterminer l'influence des paramètres de mise en oeuvre sur un outil de mélange simple, tel qu'un mélangeur interne. Une fois les premières tendances dégagées, nous réaliserons une étude similaire à l'aide d'un co-malaxeur Buss. Ensuite, nous chercherons à caractériser les mélanges obtenus à l'aide de différentes techniques telles que la microscopie et la rhéologie, en vue de déterminer si les conditions de mise en oeuvre influencent la formation du réseau de charges dans la matrice. Ces techniques permettent la caractérisation des mélanges à l'état final, mais elles ne permettent pas de comprendre la formation du réseau. Aussi, notre deuxième objectif sera de développer un outil numérique permettant d'aider la

compréhension des mécanismes de formation du réseau de charges, à l'échelle microscopique. Ce travail étant nouveau, nous avons choisi de commencer par simuler les phénomènes de dispersion, qui sont les premiers mécanismes subis par les charges lors de leur introduction dans la matrice.

Ce manuscrit sera organisé de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous présenterons les matériaux composants les mélanges ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées et mises en place pour caractériser les polymères conducteurs.

Le chapitre 2 portera sur les résultats obtenus lors de l'étude de la dispersion des charges en mélangeur interne et la caractérisation des mélanges réalisés. Ces premiers résultats permettront de dégager les premières tendances et d'apporter les premiers éléments de compréhensions.

Nous présenterons et analyserons, dans le chapitre 3, les résultats de l'étude de la dispersion de noir de carbone dans le co-malaxeur Buss. Nous comparerons ces résultats à ceux obtenus lors de l'étude en mélangeur interne.

Le chapitre 4 décrira le modèle numérique utilisé pour modéliser les agglomérats et les particules qui les constituent.

Enfin, le chapitre 5 présentera l'étude numérique de la dispersion d'un agglomérat dans un écoulement de cisaillement, à l'échelle microscopique.

Chapitre 1

Présentation des matériaux et des techniques

CHAPITRE 1 : Présentation des matériaux et des techniques

1.1. Les matériaux	9
1.1.1. Le polyamide	9
1.1.2. Le Pébax®	12
1.1.3. Rhéologie de la matrice PA-Pébax	13
1.1.4. Le noir de carbone	15
1.1.5. Les formulations	16
1.2. Les outils de mélanges	17
1.2.1. le mélangeur interne.....	17
1.2.1.1. Description de l’outil.....	17
1.2.1.2. La fabrication des produits.....	18
1.2.2. Le co-malaxeur Buss	19
1.2.2.1. Présentation des éléments de vis du co-malaxeur Buss	20
1.2.2.2. Présentation des configurations 11D et 15D du co-malaxeur Buss	21
1.2.2.2.1. Configuration 11D du co-malaxeur Buss	22
1.2.2.2.2. Configuration 15D du co-malaxeur Buss	23
1.3. Caractérisation des propriétés électriques par mesures de résistivité	24
1.3.1. Réalisation des plaques	24
1.3.1.1. Plaques réalisées au Cerdato	24
1.3.1.2. Plaques réalisées au Cemef	25
1.3.2. Mesures de résistivité.....	25
1.3.2.1. Résistivité superficielle (norme ASTM D 257)	25
1.3.2.2. Résistivité volumique ASTM D 257	26
1.3.2.3. Appareillage	27
1.3.3. Validation de la mesure	27
1.3.3.1. Etude de la résistivité locale des plaques	27
1.3.3.2. Paramètres des essais	28
1.3.3.3. Résultats de résistivités locales	28
1.3.3.4. Mesure du taux de noir de carbone réel	30
1.3.4. Courbe de percolation.....	30
1.4. Caractérisation rhéologique par balayages successifs.....	31
1.4.1. Le protocole	31

1.4.2. Validation du protocole	32
1.4.2.1. Influence de la géométrie des plateaux	32
1.4.2.2. Influence du domaine de déformation.....	33
1.4.2.3. Influence du nombre d'oscillations	35
1.4.2.4. Reproductibilité des mesures	36
1.5. Caractérisation rhéologique couplée aux mesures électriques.....	37
1.5.1. Description et mise en place de l'essai	37
1.5.2. Validation du protocole	38
1.5.2.1. Validation des mesures rhéologiques	39
1.5.2.2. Reproductibilité des mesures	39
1.5.2.3. Mesures couplées sur la matrice.....	40

1. Présentation des matériaux et techniques

1.1. Les matériaux

Les mélanges étudiés sont constitués d'une matrice composée de polyamide 12 (PA) et de Pébax[®], chargée de noir de carbone.

1.1.1. Le polyamide

Le polyamide 12 (PA) Rilsan[®] est fourni par la société Arkema. Ce grade de polymère est de type AESNO P40 TL, ce qui signifie qu'il contient un plastifiant ($< 10\%$) et qu'il est stabilisé en température. Ce matériau est un produit commercial, qui se présente sous la forme de granulés. Sa température de fusion est de 175°C et sa masse volumique est de $1,2 \text{ g/cm}^3$ à 240°C .

Lors d'une étude préliminaire à ce travail, la rhéologie du polyamide a été étudiée par Jaramillo [Jaramillo (2004)]. Nous présentons ici ses principaux résultats. Les mesures ont été réalisées sur un rhéomètre de type Stresstech avec une géométrie plan-plan, de diamètre 25 mm. Préalablement, les produits ont été séchés, sous vide, pendant une nuit à 80°C .

La Figure 1 présente les résultats des modules et de la viscosité lors de balayages en temps. On constate que, sur le domaine testé, les modules augmentent fortement avec le temps. Dans l'étude qui va suivre, nous nous attacherons donc à limiter au maximum le temps d'essai à une dizaine de minutes, l'instabilité étant faible dans cette gamme de temps.

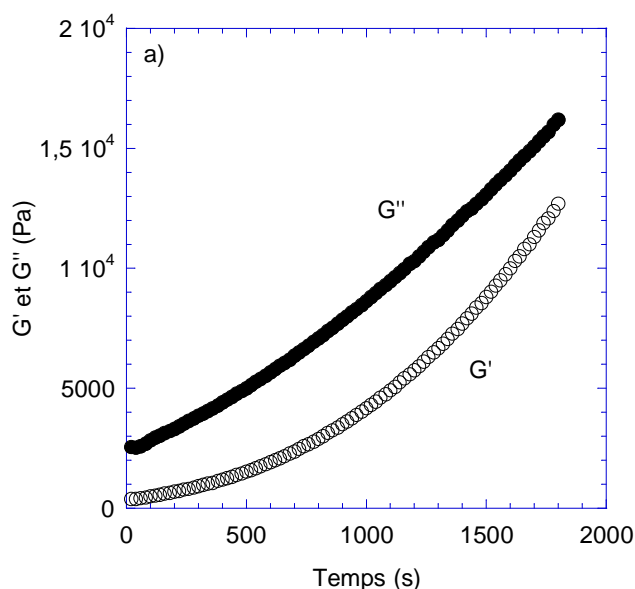


Figure 1 : Balayage en temps du polyamide à 1 rad/s et à une température de 240°C . Déformation constante 8%

La Figure 2 présente l'évolution des modules lors de balayages en fréquence à 200 et 240°C . On

constate que, pour les fréquences utilisées, le matériau a un comportement visqueux ($G'' > G'$). On remarque également que la réduction de la température décale les courbes et augmente les modules, le module élastique étant celui qui augmente le plus. Un balayage en fréquence a également été réalisé à 220°C. La Figure 3a présente l'évolution des modules élastiques en fonction de la fréquence, pour les trois températures étudiées. De la même façon, la Figure 4a présente l'évolution de la viscosité complexe pour ces trois mêmes températures.

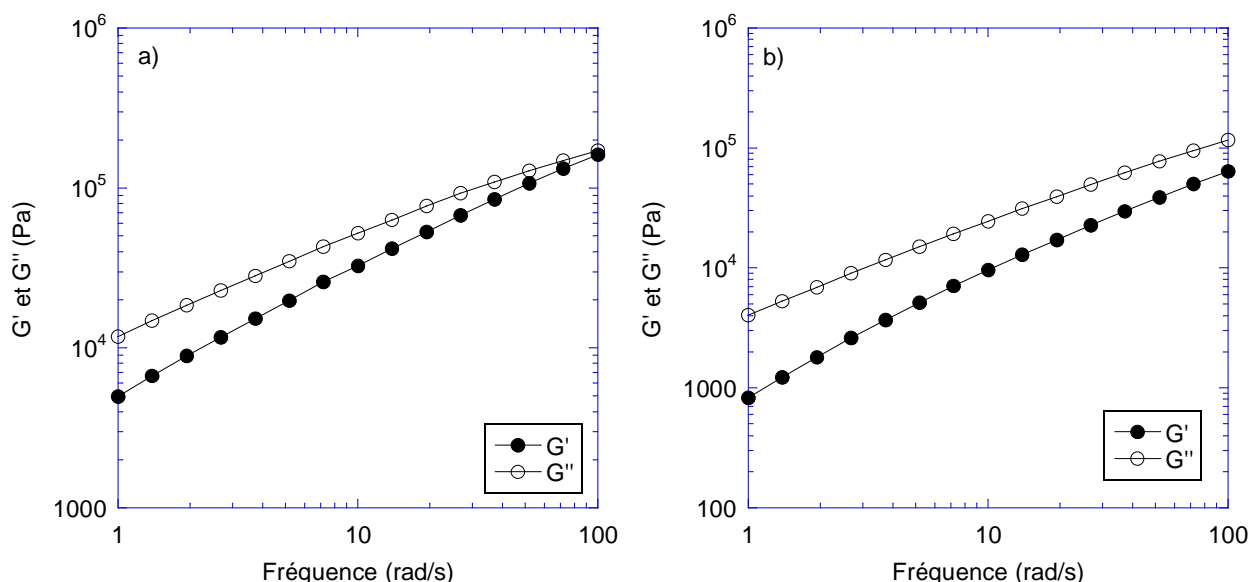


Figure 2 : Etude rhéologique du polyamide 12. Balayage en fréquence de 1 à 100 rad/s à deux températures. a) 200°C
b) 240°C

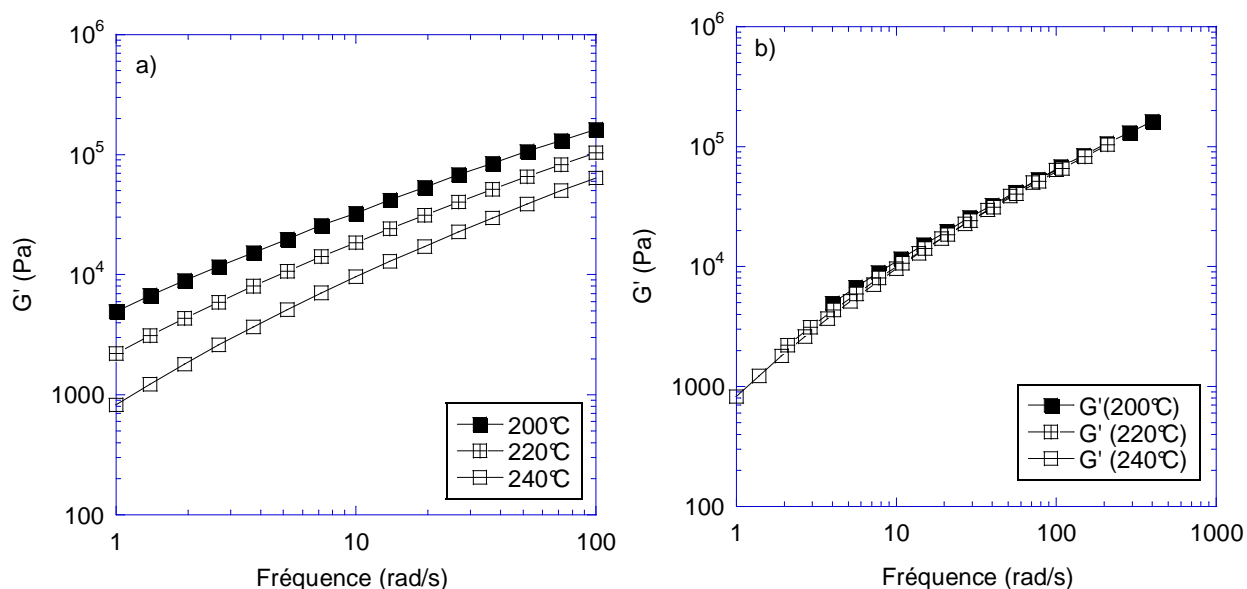


Figure 3 : a) Evolution de G' pour trois températures 200, 220 et 240°C b) Courbe maîtresse – température de référence 240°C

A partir de ces résultats, obtenus à trois températures différentes, on peut tracer les courbes

maîtresses des modules et de la viscosité complexe, à une température de référence de 240°C. Pour cela, on utilise les critères suivants : $G'(\omega, T) = G'(a_T \omega, T_{ref})$ et $\eta^*(\omega, T) = \eta^*(a_T \omega, T_{ref})$. On détermine le coefficient a_T , pour toutes les températures, que l'on exprime par une loi d'Arrhénius, et on calcule les modules et la viscosité à partir de ceux obtenus à la température de référence. Les courbes maîtresses du module élastique et de la viscosité, à la température de référence de 240°C, sont présentées sur la Figure 3b et sur la Figure 4b.

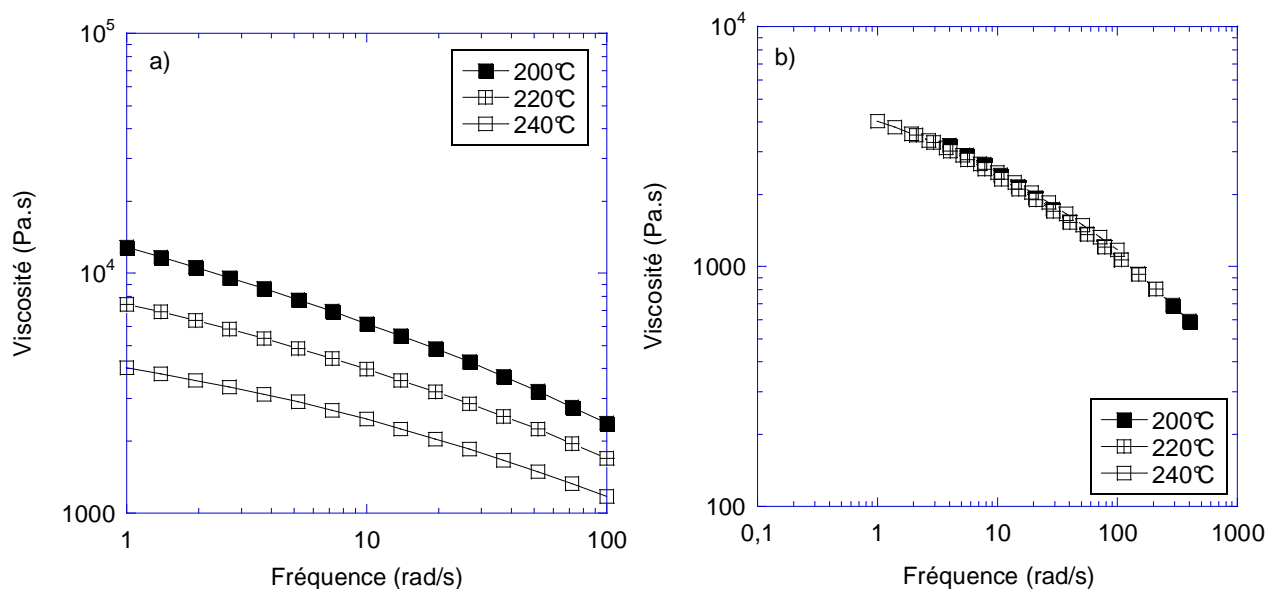


Figure 4 : a) Evolution de η^* pour trois températures 200, 220 et 240°C b) Courbe maîtresse – température de référence 240°C

On peut exprimer le comportement de la viscosité sur la courbe maîtresse par une loi de Carreau Yasuda [Agassant et al. (1996)] telle que :

$$\eta = \eta_0 \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{m+1}{a}} \quad (1)$$

où η_0 est la viscosité du plateau newtonien, m l'indice de pseudo plasticité, a la transition entre le plateau newtonien et la partie en loi puissance et λ le temps caractéristique.

L'énergie d'activation, trouvée à partir de la loi d'Arrhénius, et les paramètres de la loi de Carreau Yasuda, trouvés à partir du logiciel Kaléidagraph, pour le polyamide 12 sont :

Energie d'activation (J/mole)	η_0	λ	m	a
69800	6880	0,12	0,48	0,36

Tableau 1 : Valeurs de l'énergie d'activation et des paramètres de la loi de Carreau Yasuda pour le PA12

1.1.2. Le Pébax®

Le Pébax® (polyéther block amides) est fourni par la société Arkema. C'est un produit commercial qui est sous forme de granulés. Sa masse volumique est de 1,01 g/cm³ à 240°C. Ce matériau a été caractérisé par des mesures rhéologiques, sur le rhéomètre Stresstech, avec une géométrie plan-plan de diamètre 25 mm. La température d'essai est de 240°C. Les échantillons ont été séchés une nuit, sous vide, avant les mesures.

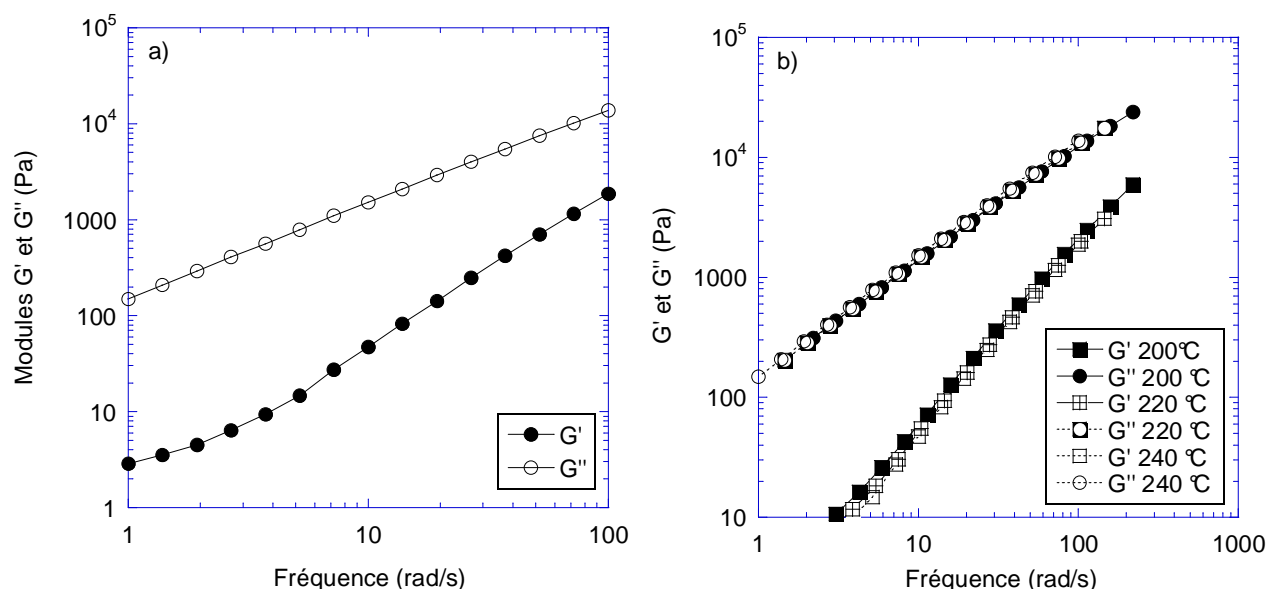


Figure 5 : a) Modules G' et G'' en fonction de la fréquence à 240°C b) Courbes maîtresses des modules G' et G'' .
Température de référence 240°C

La Figure 5a présente l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence à 240°C. On constate que le matériau a un comportement complètement visqueux, la composante élastique étant très faible par rapport à la composante visqueuse. On constate une augmentation du module élastique aux faibles fréquences, qui pourrait être due à une instabilité du produit mais nous n'avons pas étudié ce point plus précisément. Nous avons ensuite tracé les courbes maîtresse des modules G' et G'' , à la température de référence de 240°C (Figure 5b).

La Figure 6a présente l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence, à 200, 220 et 240°C. On remarque que, sur la gamme de fréquences étudiée, le Pébax® a un comportement quasiment newtonien. En effet, la viscosité évolue très peu.

L'énergie d'activation pour le Pébax est de 39 800 J/mole et la viscosité au plateau newtonien à 240°C est 1,5.10² Pa.s.

Si l'on compare les résultats obtenus pour le polyamide et le Pébax®, on constate que ce dernier est beaucoup plus fluide. Il a une viscosité inférieure à celle du PA de plus d'une décade, ce qui pourra avoir une influence sur le mélange PA/Pébax®.

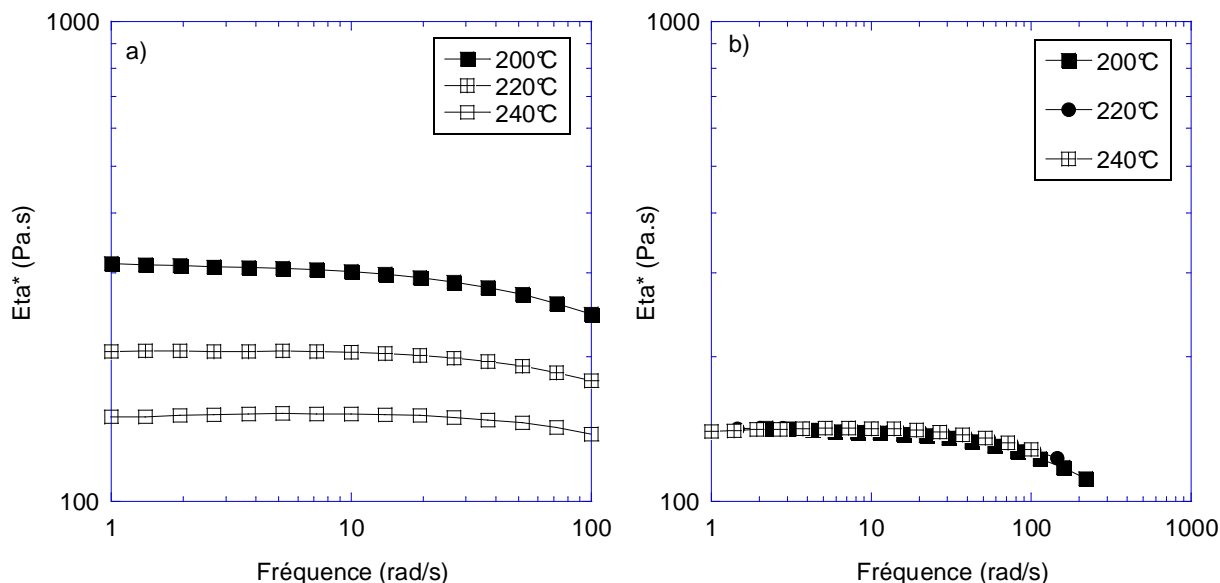
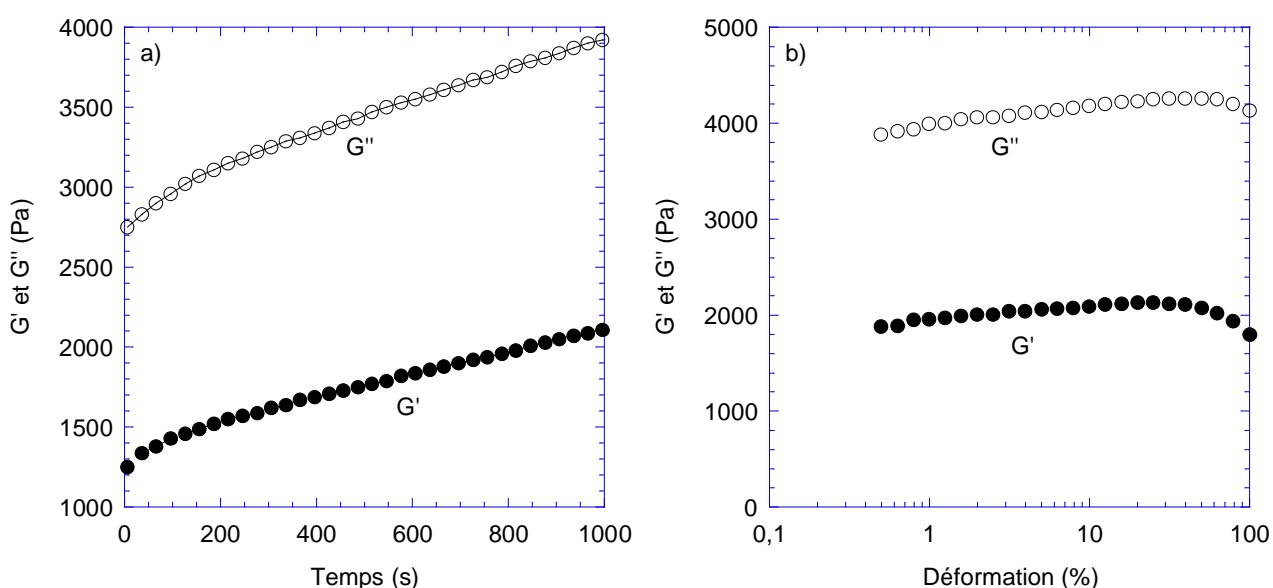


Figure 6 : Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence à 200, 220 et 240°C

1.1.3. Rhéologie de la matrice PA-Pébax

La matrice est composée d'un mélange de polyamide et de Pébax[®]. Le taux de Pébax[®] est inférieur à 20%. Pour des raisons de confidentialité, nous ne pourrions pas décrire précisément les formulations utilisées. Cependant, tout au long de l'étude, le rapport entre le PA et le Pébax[®] est gardé constant et sa valeur est celle de la formulation de référence, chargée de 20% de noir de carbone.

Le mélange de polyamide et de Pébax[®] a été réalisé au mélangeur interne à 240°C, 100 tr/min pendant 5 min 30, à partir de granulés fournis par la société Arkema. Puis, à partir de la matière obtenue, nous avons réalisé des pastilles par compression. Avant la réalisation du mélange et des mesures rhéologiques, les granulés et les pastilles ont été séchés pendant 1 nuit à 80°C sous vide.



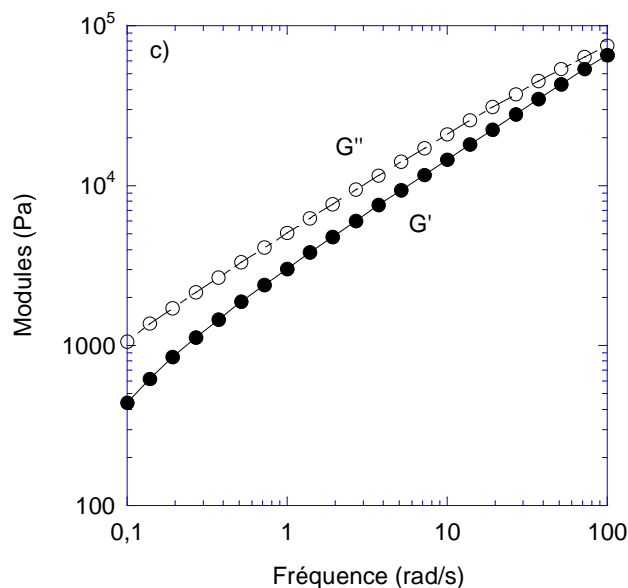


Figure 7 : Etude rhéologique de la matrice Polyamide/Pébax®. Essais réalisés à 240°C. a) stabilité thermique. Déformation=8% Temps=1000s b) balayage en déformation de 0,5 à 100 % c) balayage en fréquence de 100 à 0,1 rad/s, déformation 8%

Les graphiques de la Figure 7 présentent les caractéristiques rhéologiques du mélange PA/Pébax®. On constate que le matériau a un comportement visqueux ($G'' > G'$). Si l'on regarde l'essai de stabilité (Figure 7a), on remarque une augmentation des modules au cours du temps d'environ 30% après 17 minutes d'essais. Cette instabilité est due au polyamide, qui est un matériau instable dans le temps.

Si l'on compare maintenant les valeurs des modules et de la viscosité du polyamide, du Pébax® et du mélange, on remarque que le mélange et le polyamide seul ont des comportements très similaires. La présence du Pébax® a peu d'impact sur le comportement rhéologique du mélange.

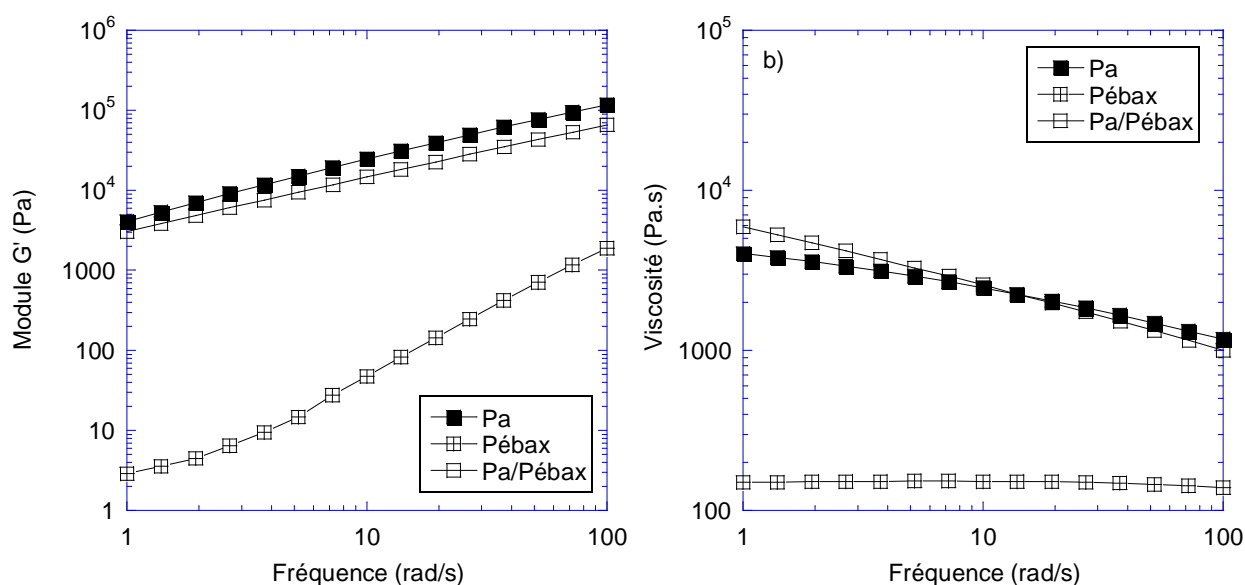


Figure 8 : Evolution du module élastique et de la viscosité en fonction de la fréquence pour le polyamide, le Pébax® et le mélange PA/Pébax® à 240°C

1.1.4. Le noir de carbone

La Figure 9 présente les différentes échelles de taille du noir de carbone, entre la particule (obtenue après fabrication de la charge sous une forme très peu dense) et le granulé introduit dans le mélangeur. Pendant le processus de fabrication du noir de carbone [Donnet et al. (1993)], l'élément carbone est d'abord sous forme de **particules** colloïdales sphériques et d'agrégats de particules coalescées de taille colloïdale. Ces agrégats constituent la structure primaire des charges, structure indestructible. Ces **agrégats** de particules liées par des liaisons fortes se regroupent en amas ou agglomérats dans la littérature, assemblages résultant de liaisons plus faibles. Il s'agit de la structure secondaire des charges qui est, elle, destructible. Afin d'éviter toute confusion, nous préférons garder l'appellation d'**agglomérat** pour le regroupement d'agrégats. Enfin ces agglomérats sont regroupés en **granulés**.

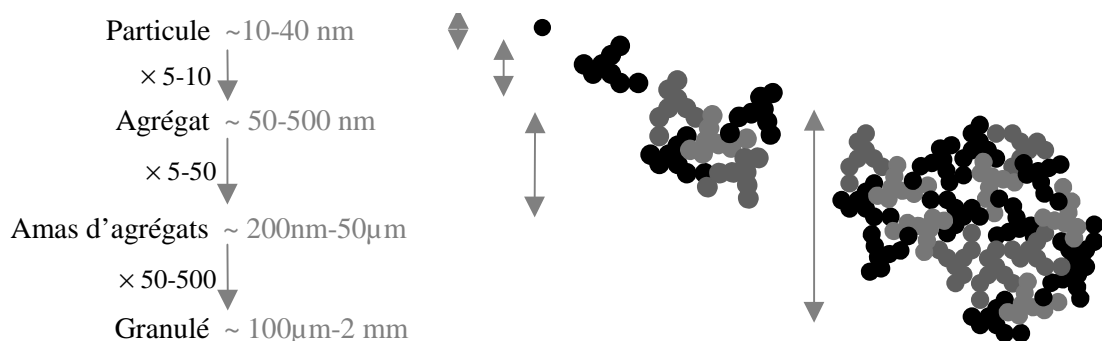


Figure 9 : Les différentes échelles de taille du noir de carbone [Collin (2004)]

Le noir de carbone utilisé est de type Ensaco 250 (Timcal, Belgique). Il se présente sous la forme d'une fine poudre de granulés de noir de carbone, d'une taille moyenne d'environ 45 microns. C'est une poudre ayant une haute structure. La Figure 10 montre des exemples de photos dans le cas de charges de faible et de fortes structures. La Figure 11 présente des images du noir de carbone Ensaco 250 utilisé dans cette étude. On constate que le noir de carbone étudié a une structure branchée, ce qui correspond à des charges de haute structure. Son nombre d'absorption d'huile (ASTM D2414-01) est de 290 mL/100g. Sa surface spécifique BET est de 62 m²/g. La masse volumique moyenne des granulés est de 2,26 g/cm³.

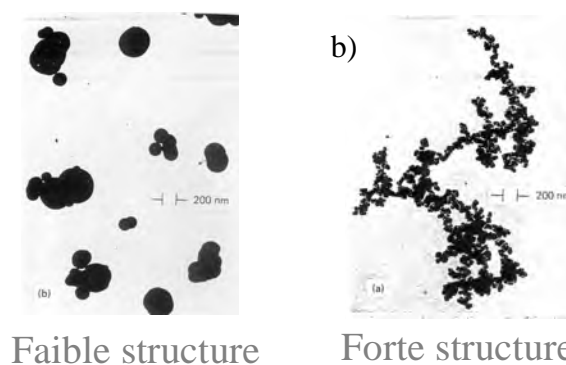


Figure 10 : Exemples de structure du noir de carbone – photos [Donnet et al. (1996)]

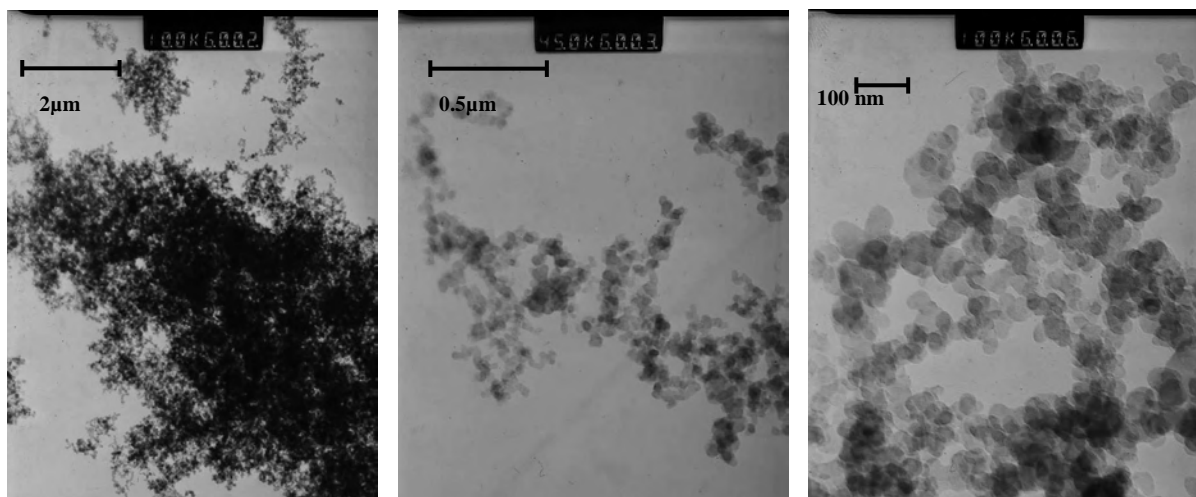


Figure 11 : Images MET de noir de carbone Ensaco 250

1.1.5. Les formulations

Cette étude nécessite une gamme étendue de produits, dont les taux en noir de carbone varient de 10% à 28% en masse. La matrice est composée d'un mélange de polyamide et de Pébax®. Le taux de Pébax® est inférieur à 20% du poids total en masse du composite et le rapport PA/Pébax® est constant pour l'ensemble des formulations.

1.2. Les outils de mélanges

Deux outils de mélange sont utilisés dans cette étude : un mélangeur interne, situé au Cemef, et un co-malaxeur Buss situé au Cerdato, centre de recherche d'Arkema à Serquigny. Dans cette partie, nous allons décrire les principales caractéristiques de ces deux appareils.

1.2.1. le mélangeur interne

1.2.1.1. Description de l'outil

Un mélangeur interne (Figure 12) consiste en deux rotors contra-rotatifs tournant dans une chambre de mélange que l'on règle thermiquement [Dizon (1976), Martinon (1994)]. On y introduit des matériaux sous forme de granulés ou de poudre. L'action de cisaillement est générée par les rotors mélangeant les matériaux. Une pression est exercée sur la matière par un piston, ce qui réduit la quantité de vide présente dans la chambre et augmente la vitesse d'incorporation des ingrédients, au cours du mélangeage. Il se produit alors une élévation de température qui nécessite de refroidir l'outil par circulation d'air.

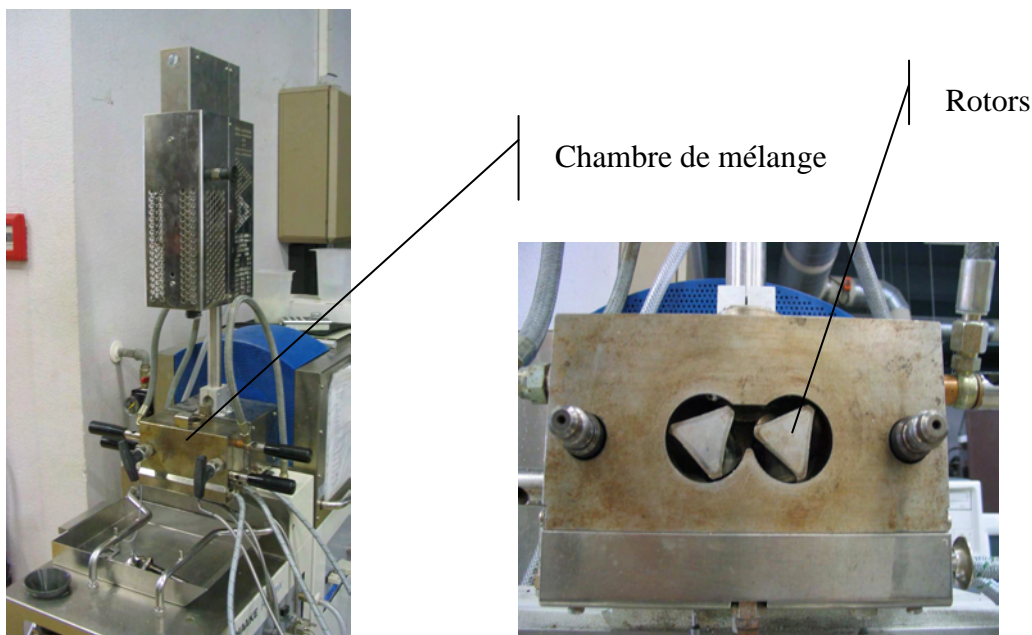


Figure 12 : Mélangeur interne

Le mélangeur interne a quatre paramètres variables : la vitesse de rotation des rotors, la température de la chambre et le temps de mélange.

1.2.1.2. La fabrication des produits

La fabrication des mélanges en mélangeur interne suit le déroulement suivant :

- 0 à 10 s : Le polyamide et le Pébax[®] sont introduits dans la chambre,
- 10 s à 1 min 10 : fermeture du piston, les granulés sont mélangés et fondus,
- 1 min 10 à 1 min 30 : le noir de carbone est introduit dans la chambre,
- 1 min 30 à la fin de l'essai : Fermeture du piston. Le temps de mélange correspond à la durée de cette phase.

Pendant l'essai, trois types de données sont enregistrées en fonction du temps : le couple, l'énergie totale consommée et la température de la matière. La Figure 13 présente les données enregistrées lors de la fabrication d'un mélange contenant 20 % de noir de carbone, à une température de consigne de 240°C, une vitesse de rotation de 100 tr/min et pendant un temps de mélange de 4 min. On commence à compter le temps de mélange à partir de l'instant où l'on introduit le noir de carbone dans la chambre. Donc, pour l'essai de la Figure 13, le temps total de l'essai est de 5 min 30 et le temps de mélange est de 4 min.

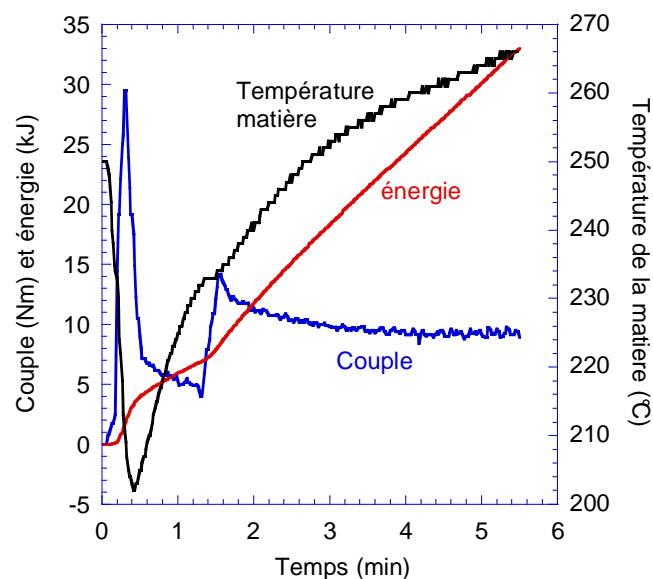


Figure 13 : Evolution des paramètres enregistrés lors du mélange avec le mélangeur interne. Paramètres de l'essai : 20% de NC, 100 tr/min, 240°C, 4 min de mélange.

Sur la courbe représentant le couple en fonction du temps (Figure 13), le premier pic correspond à la fermeture du piston après introduction du PA et du Pébax[®] et le second pic correspond à la fermeture du piston après l'introduction du noir de carbone. La température de la matière évolue avec le temps à cause de l'auto-échauffement.

Jaramillo [Jaramillo (2004)] a montré, dans son étude, que les valeurs de couple n'ont aucune relation avec les valeurs de résistivité. Nos résultats confirment ces observations. De la même façon, les

valeurs des énergies de mélange n'ont aucune relation avec les valeurs de résistivité.

1.2.2. Le co-malaxeur Buss



Figure 14 : Photo du co-malaxeur Buss –configuration 15D

Le co-malaxeur Buss est une extrudeuse monovis à faible cisaillement (Figure 15), animée d'un mouvement rotatif et d'un mouvement longitudinal d'avant en arrière.

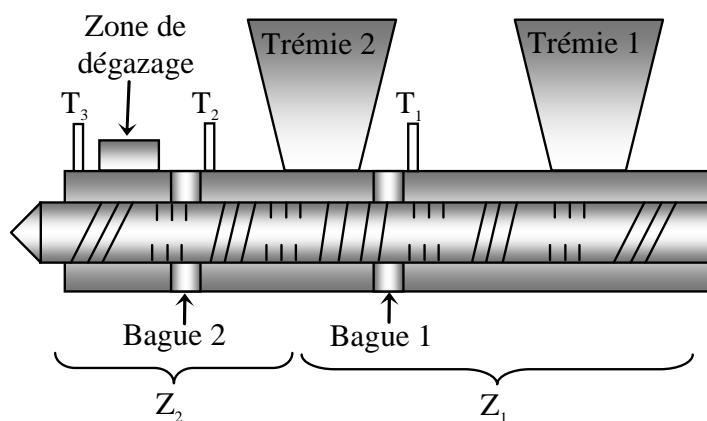


Figure 15 : Schéma d'un co-malaxeur Buss

Des picôts malaxeurs ainsi que deux bague de restriction sont fixés sur le fourreau, ce qui entrave l'écoulement de la matière généré par la vis (Figure 15). La vis comprend des filets interrompus pour laisser passer les picôts. Les interactions entre les ailettes et les picôts statiques, qui combinent un mélange dispersif et distributif simultanément, sont à l'origine des bonnes performances du co-malaxeur en terme de dispersion. La vis est composée d'éléments particuliers dans lesquels se combinent écoulement de cisaillement et de pression. Cependant, en général, la géométrie de vis choisie favorise le mélange distributif (homogénéisation) par rapport au mélange dispersif (rupture d'agglomérats). Nous présenterons brièvement ces différents éléments de vis dans le paragraphe suivant.

1.2.2.1. Présentation des éléments de vis du co-malaxeur Buss

- Éléments de transport : Ce sont des éléments qui ont un filet avec une seule interruption. Ils sont appelés éléments EZ, du mot allemand *Enzugsbüchse* (Figure 16).



Figure 16 : Élément de transport EZ.

- Éléments de malaxage : Ils sont appelés éléments KE, du mot allemand *Knetbüchse*. Ces éléments ont un double filet avec 3 interruptions (Figure 17). Il existe une variante nommée élément à chenal fermé. Cet élément a un filet continu et un filet interrompu et ses sigles sont GS, du mot allemand *Gangschliessbüchse*. C'est presque toujours le premier élément de mélange après l'introduction des polymères granulés car il empêche l'écoulement vers l'arrière de la matière déjà fondue.



Figure 17 : Élément de mélange KE

- Éléments adaptateurs pour bague de restriction : Ce sont des éléments de malaxage modifiés pour pouvoir installer une bague de restriction sur le fourreau. Ils se désignent par les sigles ST, en allemand *Stauring* qui veut dire bague de restriction.



Figure 18 : Élément adaptateur pour bague de restriction ST

- **Doigts de malaxage** : Les doigts de malaxage (Figure 19) se trouvent à l'intérieur du corps de malaxage où ils sont disposés en trois rangées. Chaque doigt est remplaçable et la disposition, ainsi que le type de doigt qui est utilisé, dépendent de la géométrie de la vis. Ils peuvent être en forme de diamant ou en forme cylindrique, suivant la taille de la vis. Pour un co-malaxeur de 46 mm de diamètre, tel que celui que nous utilisons, les doigts sont cylindriques. Il existe des doigts creux pour l'injection de liquides ou pour l'installation de thermocouples (Figure 19). Il existe également des doigts plats (ou bouchons), qui servent à fermer les perforations où les doigts ne sont pas nécessaires.



Figure 19 : Doigt de malaxage. a) doigt normal, b) doigt plat ou bouchon

- **Coquilles et bagues de restriction** : Les coquilles sont les pièces avec lesquelles le corps de malaxage est revêtu (Figure 20). Elles peuvent être changées à mesure qu'elles deviennent usées. Les bagues de restriction permettent de bloquer une partie de la matière. Leur fonction est d'augmenter le niveau de remplissage des éléments qui se trouvent en amont. On peut trouver différents diamètres pour la restriction.

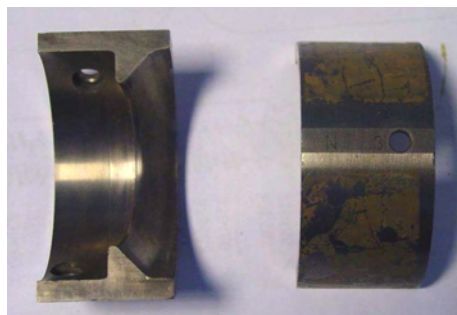


Figure 20 : Bague de restriction

1.2.2.2. Présentation des configurations 11D et 15D du co-malaxeur Buss

Au cours de cette étude, la configuration du Buss, utilisée par la société Arkema, a évolué de 11D à 15D, ce qui signifie que la longueur a augmenté, passant d'une longueur égale à 11 fois le diamètre, à une longueur représentant 15 fois le diamètre du Buss. Cependant, cette augmentation de longueur a entraîné uniquement des modifications de la partie de vis servant au convoyage du polymère fondu. La zone de mélange du noir de carbone avec la matrice est restée identique. Afin de clarifier ce point, les deux profils (11D et 15D) sont présentés dans les deux paragraphes suivants.

1.2.2.2.1. Configuration 11D du co-malaxeur Buss

Le co-malaxeur comporte deux trémies d'insertion. Le polyamide et le Pébax® sont introduits dans la trémie 2 (Figure 21) et le noir de carbone est introduit dans la trémie 3.

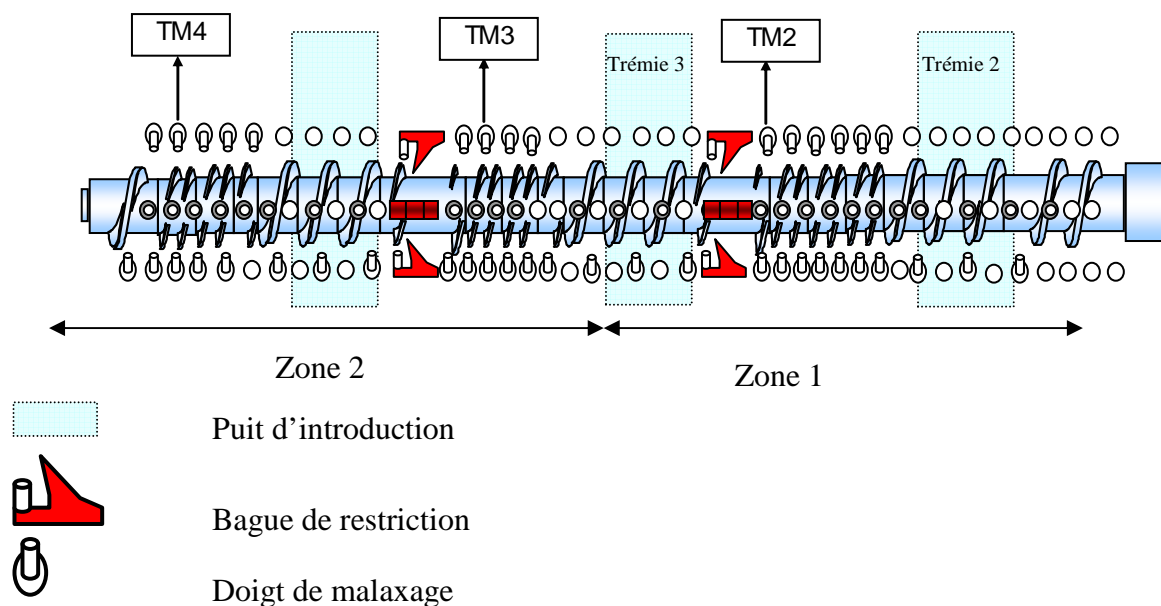


Figure 21 : Profil de vis du co-malaxeur Buss en configuration 11D

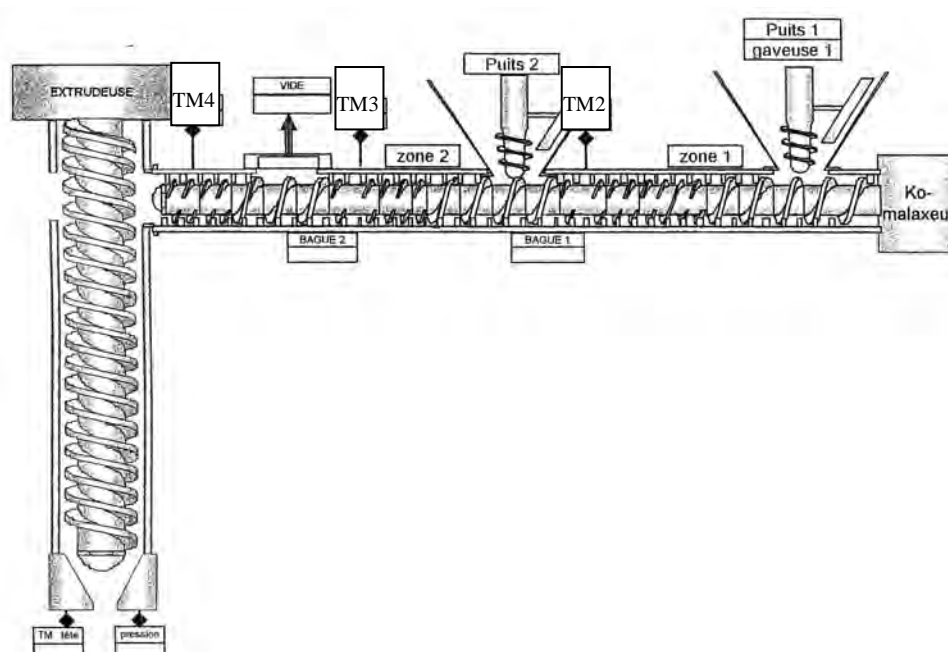


Figure 22 : Points de relevés des paramètres de fonctionnement du Buss en configuration 11D

La régulation thermique du fourreau du co-malaxeur est réalisée en deux zones, notées zone 1 et zone 2 sur la Figure 22. Il y a également une régulation thermique de la vis du co-malaxeur. Trois thermocouples notés TM2, TM3 et TM4 sont situés le long du fourreau (Figure 22). Ils sont positionnés dans des doigts creux afin de mesurer la température de la matière.

Le co-malaxeur, en configuration 11D, est suivi d'une extrudeuse de reprise qui permet le convoyage de la matière mélangée vers la filière de sortie. Au final, le matériau est obtenu sous forme de granulés, à partir desquels il est possible de mettre en forme des pièces par moulage par compression, injection ou extrusion.

Cette configuration 11D a été utilisée pour réaliser l'étude de l'influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques, présentée au paragraphe 3.2

1.2.2.2.2. Configuration 15D du co-malaxeur Buss

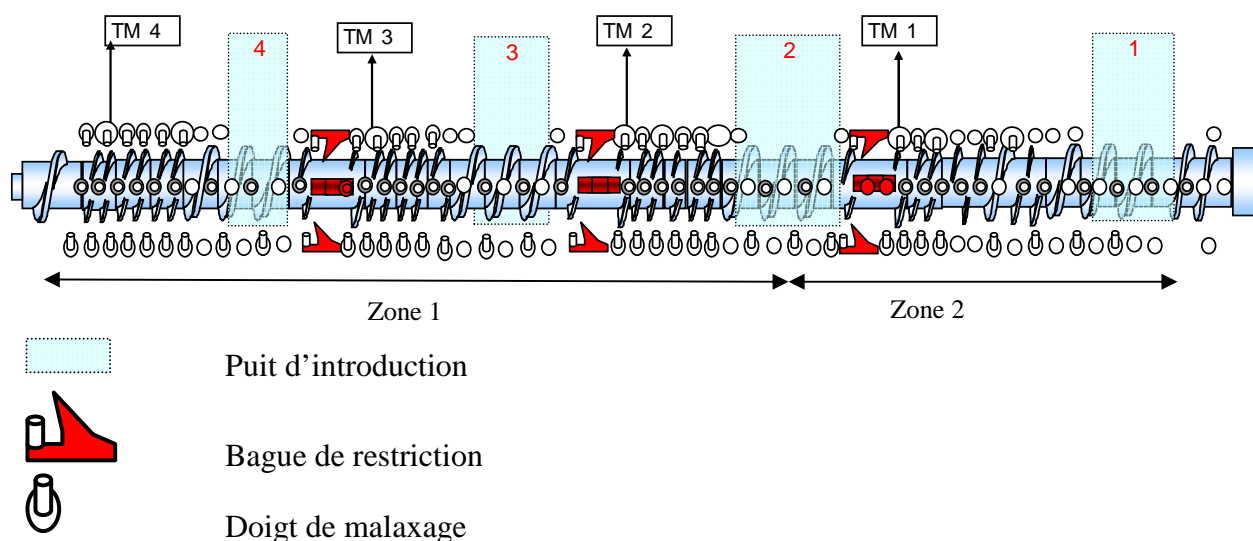


Figure 23 : Profil de vis du co-malaxeur Buss en configuration 15D.

Cette configuration comporte 4 trémies d'introduction et quatre thermocouples numérotés de TM1 à TM4. Les granulés de polyamides et de Pébax® sont introduits dans la trémie 1 et le noir de carbone est introduit soit dans la trémie 2, soit dans la trémie 3. La trémie 4 est utilisée pour faire le vide ou permettre l'évacuation de vapeur d'eau contenue dans le polymère.

Le profil du co-malaxeur Buss, en configuration 15D, est identique à celui de la configuration 11D entre la trémie 2 et la filière. Ce changement entraîne l'ajout d'une section de vis supplémentaire entre les trémies 1 et 2. Ce point sera traité plus en détail dans le paragraphe 3.1.

La régulation thermique se fait en deux parties notées zone 1 et zone 2 sur la Figure 23. La température de la vis est également régulée.

Cette configuration 15D a été utilisée pour réaliser l'étude de l'influence de la position du puit d'introduction des charges de noir de carbone sur les propriétés électriques, ainsi que le travail portant sur l'étude de l'influence du profil.

Afin de faciliter la compréhension des interprétations et faciliter la lecture, les profils seront présentés à nouveau dans le chapitre 3, avec la présentation des résultats.

1.3. Caractérisation des propriétés électriques par mesures de résistivité

L'une des difficultés de ces travaux, portant sur les produits fortement chargés, vient du fait que la caractérisation du réseau par des méthodes classiques, telle que la microscopie, reste difficile. Par conséquent, les mesures de résistivités restent encore aujourd'hui l'une des techniques les plus utilisées pour caractériser l'état de conductivité du réseau. Ces mesures permettent de tracer des courbes de percolation, à partir desquelles nous pourrions analyser l'influence des différents paramètres étudiés sur les propriétés électriques.

Le tracé des courbes de percolation se fait en cinq étapes :

- Fabrication de la matière, pour des taux allant de 10% à 28% de charges, à l'aide d'un outil de mélange (pour notre étude : mélangeur interne ou co-malaxeur Buss).
- A partir de la matière extrudée, réalisation de plaques à l'aide d'une presse.
- Dépôt de laque d'argent sur les plaques pour former des électrodes de mesure.
- Mesure de la résistance des plaques puis calcul de la résistivité.
- Tracé de la courbe de percolation représentant la résistivité en fonction du taux de noir de carbone.

Ce protocole est utilisé dans plusieurs études traitant des propriétés électriques des polymères conducteurs [Zilberman et al. (2000), Breuer et al. (2000)]. Cependant, l'outil de mélange utilisé est généralement un mélangeur interne, les échantillons sont rarement préparés avec des procédés industriels.

Dans cette section, nous présenterons en détails chacune de ces étapes. Nous commencerons par décrire le protocole utilisé pour fabriquer les plaques par compression, puis nous exposerons le principe de la mesure et sa validation, et enfin, nous présenterons un exemple de courbe de percolation.

1.3.1. Réalisation des plaques

Au cours de notre étude, les produits ont été mélangés avec différents outils situés pour les uns au Centre de Mise en Forme des Matériaux et pour d'autres au Cerdato. Par conséquent, des plaques ont été moulées dans chacun de ces deux centres de recherche.

1.3.1.1. Plaques réalisées au Cerdato

L'ensemble des produits, mélangés avec la co-malaxeur Buss, ont été pressés sous forme de plaques au Cerdato. Ces plaques ont été fabriquées sur la presse Collin du S3T. On a utilisé un moule de dimension $220 \times 220 \times 2 \text{ mm}^3$. Les granulés ont été séchés à 80°C , sous vide, pendant 12 heures, avant pressage.

Les granulés sont placés dans le moule entre deux feuilles de PET. Les plaques obtenues ont un aspect mat. Les conditions utilisées pour réaliser les plaques sont les suivantes :

- masse de granulés : 130 g

- préchauffage de 5 min à 200°C
- pression de 20 MPa pendant 5 min à 200°C
- refroidissement pendant 5 min à 15°C/min.

1.3.1.2. Plaques réalisées au Cemef

Les plaques sont réalisées sur une presse Darragon, avec un moule de dimension 100x50x2 mm³. La matière est placée dans le moule entre deux feuilles de papier sulfurisé. Les plaques obtenues ont un aspect mat. Les conditions utilisées pour réaliser les plaques sont les suivantes :

- masse de matière : 12,5 g
- préchauffage de 10 min à 220°C
- pression de 15 MPa pendant 6 min à 220°C
- refroidissement à l'air.

Les conditions utilisées pour fabriquer les plaques au Cerdato et au Cemef sont différentes. On obtient néanmoins les mêmes valeurs de résistivité pour les produits pressés avec ces deux protocoles.

1.3.2. Mesures de résistivité

Les mesures de résistivité sont parmi les mesures les plus pertinentes pour nous renseigner sur la qualité du réseau de noir de carbone. Certains auteurs [Tang et al. (1996)] font une analyse micrographique de polymères chargés au noir de carbone, mais le taux de charges est inférieur à 1%. Pour des taux plus importants, les analyses optiques et rhéologiques restent délicates comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

Les mesures de résistivité sont réalisées sur les plaques dont la fabrication a été présentée au paragraphe 1.3.1. Il existe deux type de résistivité : la résistivité superficielle et la résistivité volumique.

1.3.2.1. Résistivité superficielle (norme ASTM D 257)

On mesure la résistance entre deux électrodes, comme indiqué sur la Figure 24, puis on calcule la résistivité superficielle par

$$\rho_{\text{surfacique}} = \frac{R \times L}{d} \quad (2)$$

avec R la résistance mesurée, L la longueur des électrodes et d la distance entre les électrodes (Figure 24). Elle est indiquée en Ohms.

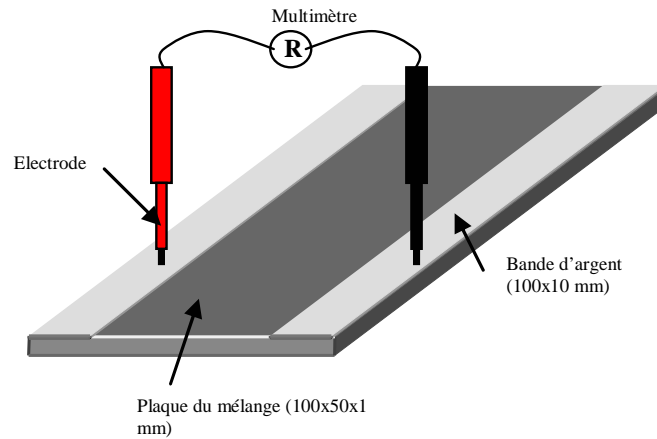


Figure 24: Plaque avec électrodes d'argent [Jaramillo (2004)]

Les mesures de résistivités superficielles seront toutes effectuées sur des échantillons solides. Nous utiliserons cette mesure dans la quasi-totalité des cas présentés dans cette étude, hormis pour les mesures électrique et rhéologique simultanées, pour lesquelles la configurations de l'essai ne permet pas des mesures à la surface de l'échantillon.

1.3.2.2. Résistivité volumique ASTM D 257

Lorsqu'un potentiel électrique est appliqué à travers un isolant, le flux de courant est limité par les capacités de résistance de la matière. La résistivité volumique est la résistance électrique rencontrée lorsqu'un potentiel électrique est appliqué entre les faces opposées d'un cube unitaire. Elle est généralement exprimée en Ohm-cm. Elle est calculée suivant la formule suivante :

$$\rho_{volumique} = \frac{R \times S}{L} \quad (3)$$

avec R la résistance mesurée, L la longueur de l'échantillon et S la surface de sa section (Figure 25).

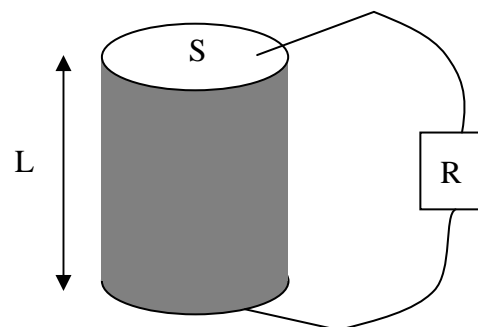


Figure 25 : Mesure de résistivité volumique

Nous utiliserons cette méthode de mesure lors des mesures électriques et rhéologiques simultanées.

1.3.2.3. Appareillage

Les mesures de résistance sont réalisées avec un mégohmmètre LEM. La gamme de résistance mesurable est comprise entre quelques ohms et $2 \cdot 10^{10}$ ohms.

Pour des taux de noir de carbone inférieurs à 12%, le mégohmmètre n'est plus adapté, les résistances étant supérieures à la gamme de mesure. Pour ces taux, on utilisera le mégohmmètre du Cerdato qui permet de mesurer des résistivités jusqu'à 10^{18} ohms.

1.3.3. Validation de la mesure

1.3.3.1. Etude de la résistivité locale des plaques

Toutes les études expérimentales qui vont suivre reposent sur des mesures de résistivité sur plaques. Aussi, il nous a semblé important de commencer par vérifier l'homogénéité de ces mesures. Pour cela, on mesure la résistivité en plusieurs points d'une même plaque de grandes dimensions. Sa fabrication nécessite une quantité de matière importante, par conséquent, nous avons réalisé les plaques à partir de matière extrudée au co-malaxeur Buss.

Pour les mesures de résistivités locales, les plaques sont partagées en huit zones différentes, comme indiqué sur la Figure 26. Les parties grisées représentent les lieux où la laque d'argent est déposée. Une mesure de résistance est effectuée dans chacune des huit zones.

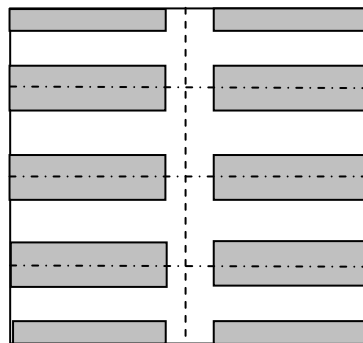


Figure 26 : Carte des zones de mesures de résistivité locale d'une plaque.

Cette étude suit le déroulement des essais présenté dans le paragraphe 1.3. Nous commencerons par présenter les paramètres des essais, puis les résultats obtenus.

1.3.3.2. Paramètres des essais

Tous les produits sont mélangés sur le co-malaxeur Buss, en configuration 11D, dans les mêmes conditions de mélange (Température, vitesse de la vis, débit). Les paramètres choisis sont les paramètres habituellement utilisés par Arkema pour fabriquer les polyamides conducteurs soit :

- Températures de régulation des zones 1 et 2 : 270, 240°C
- Température de régulation de la vis : 230 °C
- Vitesse de rotation de la vis : 280 tr/min
- Débit : 20 kg/h

Pendant les essais, les paramètres de fonctionnement du co-malaxeur Buss ont été relevés en différents points définis sur la Figure 21.

référence du compound	1872-1	1872-3	1872-4	1872-5	1872-7	1872-8	1872-9	1872-10
% de CB	14	16	18	20	22	24	26	28
% de PA	70,0	68,2	66,6	65,0	63,4	61,7	60,1	58,5
% de Pébax	16,0	15,8	15,4	15,0	14,6	14,3	13,9	13,5
Paramètres Buss								
TM1 - Temp. matière 1 (°C)	241	241	241	240,5	241	241,3	241,6	242
TM2 - Temp matière 2 (°C)	248,5	250	251,5	253,8	256,2	258,8	261	262,4
TM3 - Temp. matière 3 (°C)	250	252,3	253,6	255,4	257,3	259	260,6	261,4
TM tête - Temp. tête extrudeuse	247	247,8	247	247,8	248,3	248	247,6	247
Débit (kg/h)	20	20	20	20	20	20	20	20
vitesse vis (tr/min)	280	280	280	280	280	280	280	280
pression (bars)	16	19,3	20	23	26	28	32	35,7
ampère Co-malaxeur (A)	13	13	13	13	13	13,5	13,5	13,5
Consommation totale (A)	15,7	16	15,8	16	16	16,3	15,9	16,4

Tableau 2: Paramètres des essais

Les relevés de pression (Tableau 2) sont faits au niveau de la tête de l'extrudeuse. On remarque que plus le taux de noir de carbone est important, plus la pression augmente. Ce phénomène a été déjà observé par Jaramillo [Jaramillo (2004)].

1.3.3.3. Résultats de résistivités locales

Sur les grades ayant des taux de charges compris entre 16 % et 28 %, les mesures sont réalisées avec le mégohmmètre du Cemef. Les mesures du grade chargé à 14% de noir de carbone ont été faites avec le mégohmmètre du Cerdato.

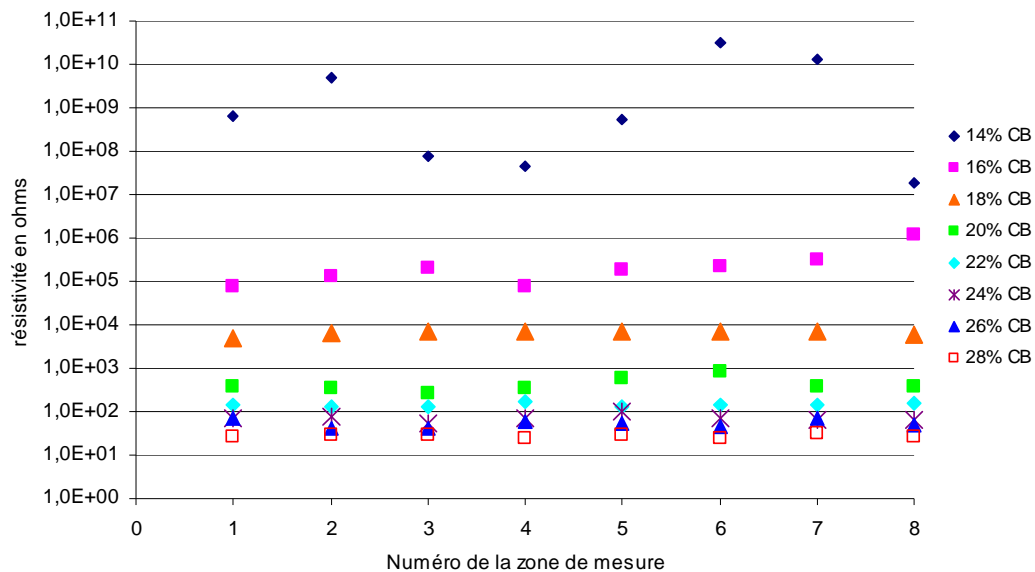


Figure 27 : Valeurs de la résistivité locale en fonction de la zone de mesure

La Figure 27 présente les valeurs de résistivité, en fonction de la zone de mesure, pour des grades chargés de 14 à 28 %. Les mesures de résistivité locale du grade chargé à 14% de noir de carbone donnent des résultats hétérogènes ($2 \cdot 10^7 \Omega \leq \rho \leq 3 \cdot 10^{10} \Omega$). Les valeurs de résistivité locale deviennent homogènes, sur l'ensemble de la plaque, à partir d'un taux de charges de 16% ($9,6 \cdot 10^4 \Omega \leq \rho \leq 1,6 \cdot 10^6 \Omega$). Les grades chargés de 22% à 28% de noir de carbone ont des valeurs de résistivité très proches, situées autour de $1 \cdot 10^2 \Omega$. Cependant, leurs courbes de résistivité ne se croisent pas.

On peut donc en conclure que la résistivité est homogène pour les produits ayant une résistivité inférieure à $10^6 \Omega$.

Cette étude nous a permis de voir que la méthode employée pour mesurer la résistivité dépendra des propriétés électriques des produits. Pour les produits ayant une résistivité inférieure à $10^6 \Omega$, on pourra considérer qu'une mesure de résistivité faite sur une plaque est valable pour l'ensemble de la plaque. Pour les produits ayant une résistivité supérieure à $10^6 \Omega$, la résistivité est hétérogène sur une même plaque, il sera donc nécessaire de faire plusieurs mesures sur chaque plaque afin de pouvoir calculer une résistivité moyenne.

1.3.3.4. Mesure du taux de noir de carbone réel

Ces mesures ont été réalisées par mesure de taux de cendre pour les différents grades mélangés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3 et le Tableau 4.

Taux de noir mesuré (%)	Taux de noir théorique (%)	Erreur (%)
16,01	16	0,10
17,98	18	0,07
19,98	20	0,10
21,99	22	0,05

Tableau 3 : Mesures du taux de noir de carbone réel par mesure de taux de cendre pour des mélanges produits au co-malaxeur Buss.

Taux de noir mesuré (%)	Taux de noir théorique (%)	Erreur (%)
14,2	14	1,4
12,7	13	2,3
12,0	12	0
12,9	13	0,8

Tableau 4 : Mesures du taux de noir de carbone réel par mesure de taux de cendre pour des mélanges produits au mélangeur interne.

Pour tous les grades, les taux de noir réels sont très proches des taux de noir de carbone attendus (erreurs inférieures à 3 %), aussi bien pour les produits fabriqués à l'aide du mélangeur interne que pour ceux mélangés avec le co-malaxeur.

1.3.4. Courbe de percolation

A partir des valeurs des résistivités mesurées, on trace la courbe de percolation qui représente la résistivité en fonction du taux de noir de carbone. Un exemple caractéristique est présenté sur la Figure 28. La courbe est constituée de trois zones distinctes. La première zone se situe pour des taux de charges faibles (inférieurs à 12 %). La résistivité est constante et sa valeur est celle d'un produit non chargé. C'est le plateau isolant. La seconde zone se situe à des taux de charges compris entre 12 et 22 %. Elle correspond à une chute rapide de la résistivité sur 11 décades. C'est le saut de percolation, le matériau passe d'un état isolant à un état conducteur. Enfin, la troisième zone est située à des taux de charges élevés (supérieurs à 25 %). La résistivité y est faible (moins de 100 Ω). C'est le plateau conducteur.

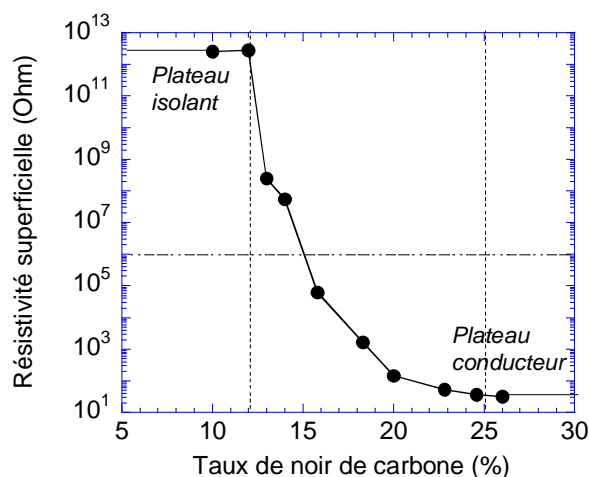


Figure 28 : Courbe de percolation de PA12 chargé au noir de carbone de 10 à 26% avec le mélangeur interne (240°C, 100 tr/min, 4min)

Pour l'application étudiée, on considèrera que le matériau est conducteur si sa résistivité superficielle est inférieure à $10^6 \Omega$. Sur la Figure 28, on atteint ce niveau de résistivité pour un taux de charges d'environ 15%.

1.4. Caractérisation rhéologique par balayages successifs

Nous venons de présenter, dans les paragraphes précédents, la caractérisation des propriétés électriques des produits chargés. Cette analyse permet d'obtenir des informations sur le niveau de résistivité des produits, c'est-à-dire sur la capacité du réseau à conduire les charges à travers la matrice, mais cette technique ne permet pas de classer ces réseaux en différentes catégories, ou d'avoir des informations sur leur structure. Par conséquent, d'autres techniques d'analyse sont nécessaires pour caractériser la dispersion, et la rhéologie peut apporter de nouveaux éléments. En effet, Wu et Zheng (2004) et Wu et al. (2006) ont réalisé des mesures en dynamique sur des composites polyéthylène haute densité/noir de carbone. Ils ont montré une corrélation entre la percolation électrique et une percolation viscoélastique, caractérisée par des variations brusques du rapport des modules élastiques du mélange et de la matrice à basse fréquence.

Dans un premier temps, nous présenterons le protocole de l'essai que nous avons utilisé, puis les validations expérimentales de cette technique.

1.4.1. Le protocole

Les essais sont réalisés avec un rhéomètre Rheometrics RMS 800 en configuration plan-plan. On réalise des mesures en mode dynamique. Des pastilles de 25 mm de diamètre sont découpées dans les plaques fabriquées à partir de la matière mélangée comme décrit dans les paragraphes précédents. Les échantillons sont préalablement séchés une nuit à 80°C sous vide. Les mesures sont effectuées à 240°C sous azote, à une fréquence constante de 1 rad/s. Nous avons choisi 240°C, car c'est la condition médiane de réalisation des échantillons sur le malaxeur, et 1 rad/s pour limiter le temps total de l'expérience (chaque

point de mesure nécessite environ 6 s, ce qui donne un temps total de l'ordre de 3 min par balayage). Le protocole, mis au point lors d'une étude de pâte biscuitière [Vergnes et al. (2003)], a été choisi car il permet de mettre en évidence le niveau de structuration du matériau étudié, et son éventuelle capacité à la restructuration après un temps de repos. Il consiste en trois balayages successifs :

- Le premier, de 0,5 à 100 % de déformation, permet de "déstructurer" le produit.
- Le deuxième, balayage retour de 100 à 0,5 % de déformation, permet de quantifier le niveau de "déstructuration".
- Enfin, le troisième, de nouveau de 0,5 à 100 %, mais après un temps de repos plus ou moins long, permet de mettre en évidence une éventuelle "restructuration".

Dans les essais présentés ici, nous n'avons pas choisi d'étudier ce dernier phénomène. Le deuxième et le troisième balayage sont donc enchaînés sans temps de repos. La Figure 29 présente un exemple de l'évolution du module élastique au cours des trois balayages en déformation.

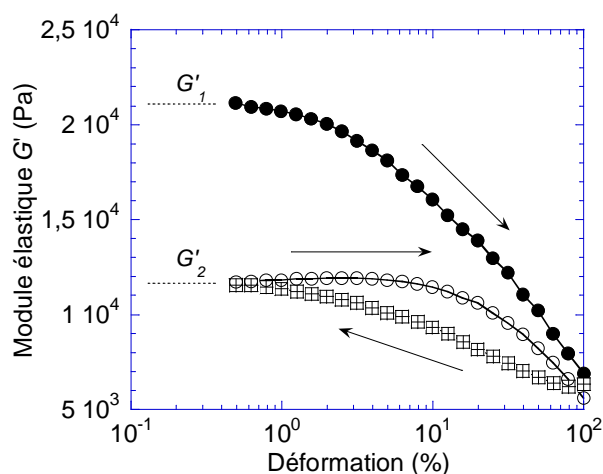


Figure 29 : Exemple de l'évolution du module élastique en fonction de la déformation au cours des trois balayages successifs. %NC : 16%

1.4.2. Validation du protocole

1.4.2.1. Influence de la géométrie des plateaux

Les mesures de balayages successifs ont été effectuées, sur le même produit et dans des conditions identiques, avec deux configurations différentes de plateaux : une configuration plan-plan et une configuration cône-plan. La géométrie cône-plan présente l'intérêt d'imposer une déformation constante en tout point de l'échantillon. Les mesures de modules élastiques obtenues sont présentées sur la Figure 30. Les modules visqueux et élastiques ayant des tendances identiques, nous ne présenterons que les résultats des modules élastiques.

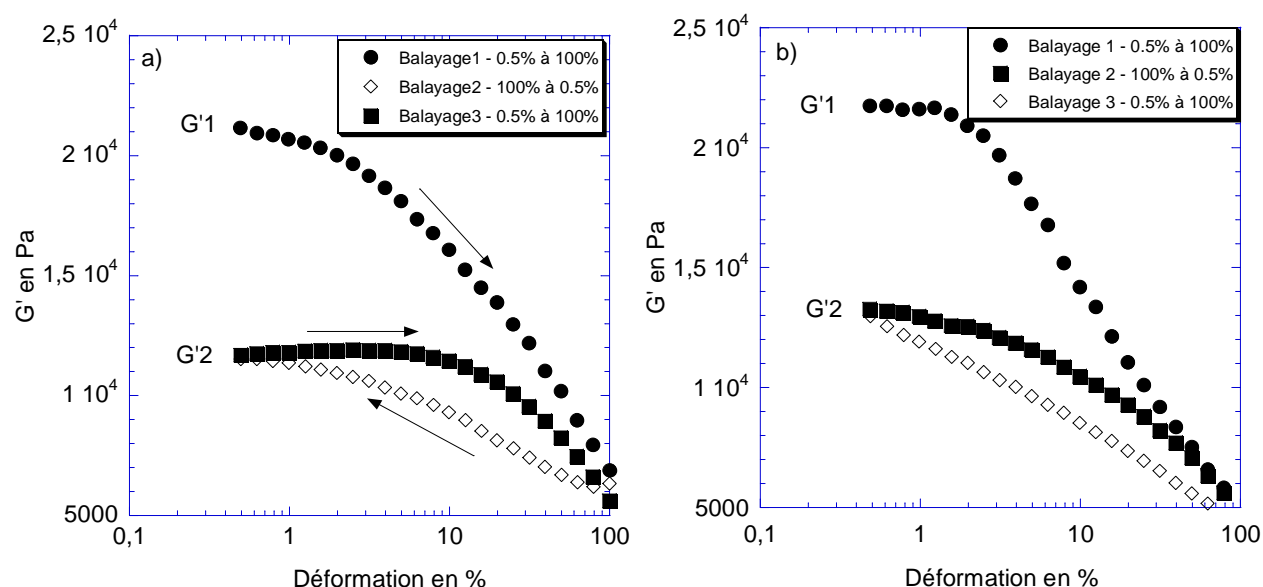


Figure 30 : Evolution du module G' au cours des trois balayages successifs en déformation pour deux géométries de plateaux différentes a) plan-plan b) cône-plan

On constate que, dans les deux cas, les trois courbes ont la même allure. De plus, les valeurs de modules des domaines linéaires, nommées ici G'_1 et G'_2 , sont quasiment identiques, tout comme la largeur du domaine linéaire. Le comportement général du module élastique est donc indépendant de la géométrie des plateaux. En revanche, il est plus facile d'utiliser la configuration plan-plan pour les produits très chargés. Dans la suite de cette étude, nous travaillerons donc avec des plateaux de géométrie plan-plan, de 25 mm de diamètre, surtout que l'on souhaite principalement comparer les résultats obtenus dans différentes conditions de mélange.

1.4.2.2. Influence du domaine de déformation

Afin de déterminer la gamme de déformation des balayages, nous avons réalisé les balayages successifs pour trois gammes de déformation : 0.5 à 50%, 0.5 à 100% et 0.5 à 150%. Les résultats sont présentés sur les graphiques de la Figure 31. On nommera G'_1 , le module du domaine linéaire du premier balayage, et G'_2 , le module du plateau du troisième balayage. Des essais ont également été réalisés pour des domaines de balayage plus réduits (allant de 0,5% à 5 et 10%) mais les résultats sont difficilement exploitables.

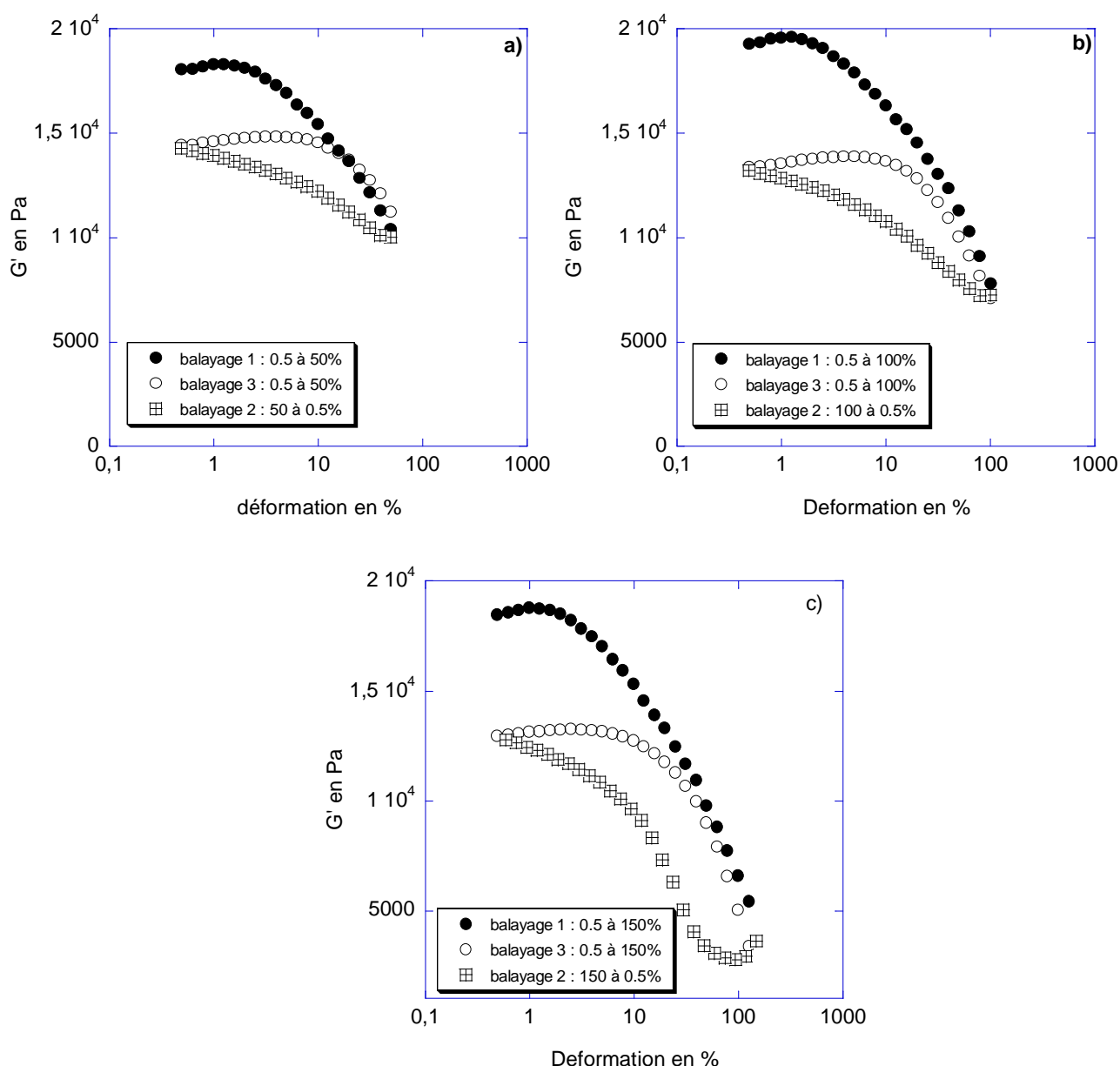


Figure 31 : Influence du domaine de déformation pour un produit chargé à 14 % de taux de noir de carbone et mélangé au mélangeur interne (240°C, 100tr/min, 4 min) Trois gammes de déformation étudiées : a) 0.5 à 50%, b) 0.5 à 100% et c) 0.5 à 150%

On observe que, pour les trois domaines étudiés, les valeurs de G'_1 sont du même ordre de grandeur. En revanche, la valeur G'_2 varie avec le domaine de déformation. Leurs valeurs sont présentées dans le Tableau 5. Plus le domaine de déformation est large, plus G'_2 est faible. Cependant, les écarts entre ces modules restent faibles pour les domaines de balayages de 100% à 150%. A la vue de ces résultats et dans la perspective de limiter les temps d'essai, on réalisera cette étude pour des déformations comprises entre 0.5 et 100%.

Domaine de déformation	0.5 à 50%	0.5 à 100%	0.5 à 150%
Valeur du module élastique du 1 ^{er} balayage aller (Pa)	18 822	19 511	18 733
Valeur du module élastique du 2 ^{ème} balayage aller (Pa)	14 830	13 780	13 138

Tableau 5 : Valeur du module élastique du domaine linéaire du 1^{er} et du 2^{ème} balayage aller en fonction du domaine de déformation

1.4.2.3. Influence du nombre d'oscillations

Nous avons effectué les balayages successifs en déformation, décrits ci dessus, en faisant varier le nombre d'oscillations pour chaque valeur de déformation mesurée. La Figure 32 présente les cas où l'on réalise 2 et 5 oscillations par valeur de déformation (2 oscillations est la valeur habituellement utilisée).

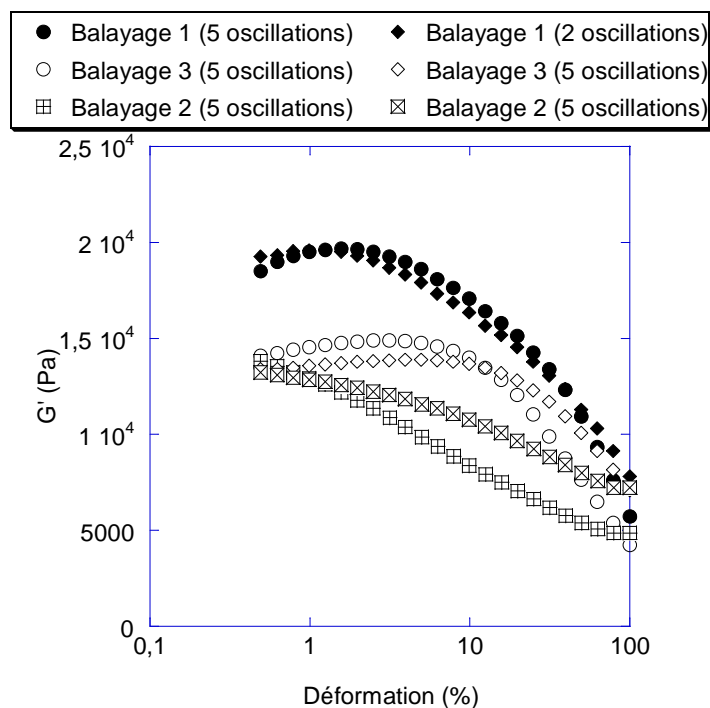


Figure 32 : Influence du nombre d'oscillations sur les valeurs du module mesuré, lors des trois balayages successifs en déformation. Produit chargé à 14% NC, mélangé au mélangeur interne (240°C, 100 tr/min et 2 min)

On constate que, pour les deux valeurs du nombre d'oscillations choisies, les courbes représentant le module en fonction de la déformation sont superposées pour le premier balayage de 0.5 à 100%. Puis, pour le deuxième et le troisième balayage, les modules sont un petit plus élevés dans le cas où l'on réalise 5 oscillations. Cet effet est dû à l'instabilité de la matrice, que nous avons déjà notée à plusieurs reprises. Cet effet est atténué avec le taux de charges, mais il reste visible pour les plus bas taux de charges testés, comme ici 14%. Afin de limiter ces effets, nous avons donc choisi de réaliser les mesures en effectuant 2

oscillations par valeur de déformation.

1.4.2.4. Reproductibilité des mesures

Afin de valider ces mesures, nous avons réalisé une étude de reproductibilité. Nous avons pu constater que les résultats obtenus sont sensibles au protocole et tout particulièrement au séchage des produits avant les essais. En effet, le temps de séchage, sa durée, la température de l'étuve mais aussi le niveau de vide peuvent modifier les résultats obtenus. En revanche, des produits ayant la même formulation et ayant été séchés exactement dans les mêmes conditions permettent d'obtenir une très bonne reproductibilité des mesures, comme le montre la Figure 33.

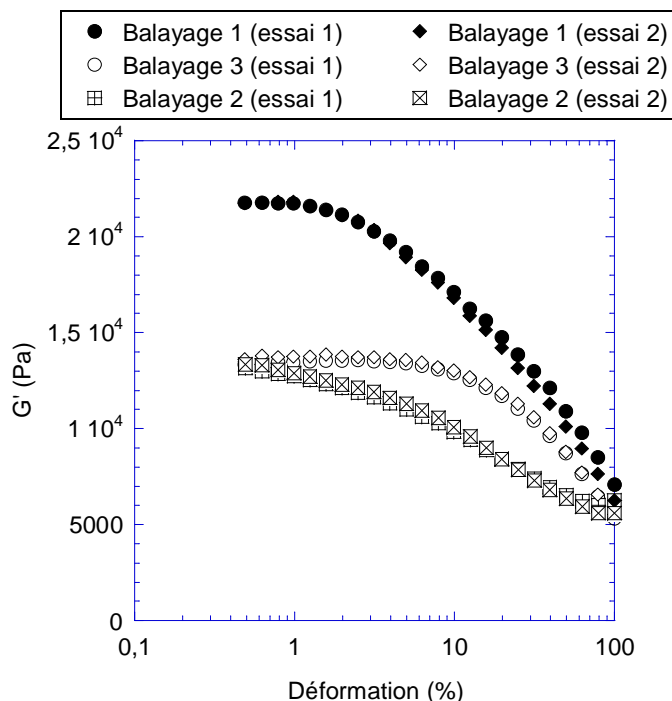


Figure 33 : Reproductibilité des mesures du module élastique lors des mesures de balayages successifs en déformation. Produit chargé de 14% de NC, mélangé au mélangeur interne (240°C, 50 tr/min et 4 min)

1.5. Caractérisation rhéologique couplée aux mesures électriques

L'objectif de notre étude est de tenter de comprendre la relation qui peut exister entre la structure du réseau de charges et les propriétés électriques du matériau.

Dans un premier temps, nous commencerons par présenter le protocole de l'essai, puis nous décrirons sa validation.

1.5.1. Description et mise en place de l'essai

Ces mesures sont réalisées sur un rhéomètre StressTech, à contrainte imposée, contrairement au rhéomètre RMS 800 (utilisé pour l'étude par balayages successifs en déformation), à déformation imposée. Cet appareil a été choisi, pour les essais simultanés, car son système de chauffage par conduction facilite la mise en place de l'essai. L'échantillon est chauffé à travers le plateau inférieur, qui est fixe. Ceci permet donc de laisser l'enceinte du four ouverte pendant les essais, tout en ne perturbant pas trop la bonne tenue en température de l'échantillon. Afin de vérifier la température de l'échantillon, des mesures de température sont effectuées au début et à la fin de l'essai.

Des essais préliminaires ont permis de déterminer la plage de contrainte à imposer pour mesurer un domaine de déformation compris entre 0.5% à 100%. Cette intervalle est de 5 Pa à 2000 Pa.

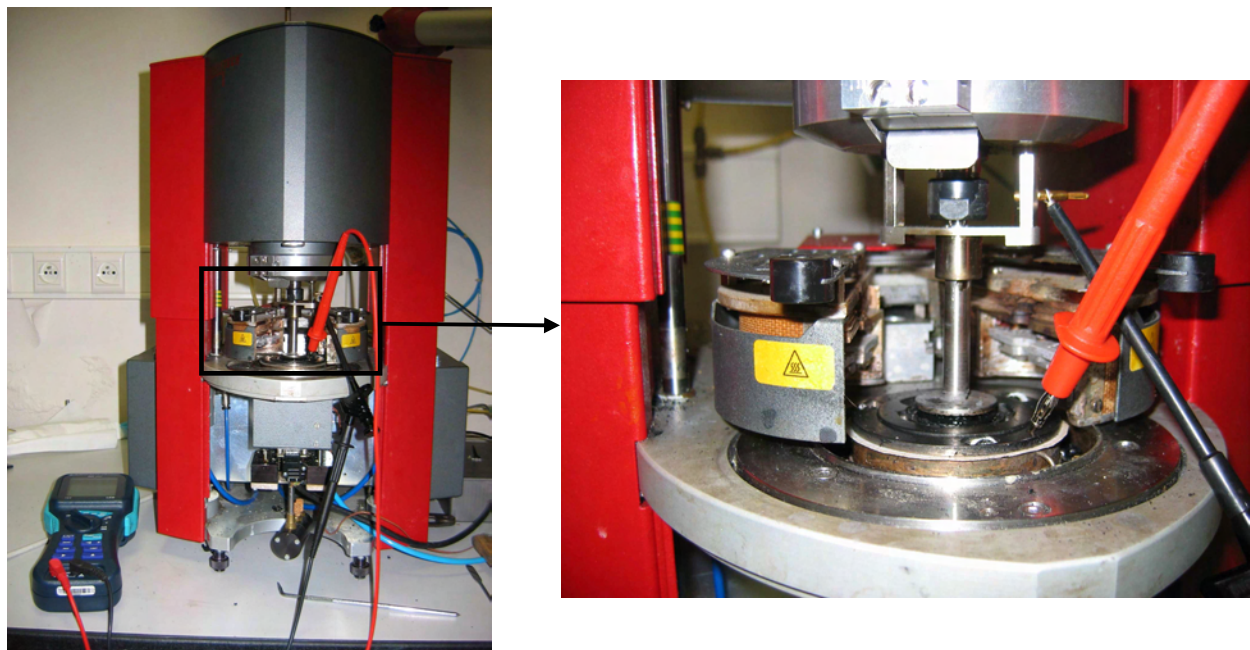


Figure 34 : Essais rhéologiques et électriques simultanés

L'essai consiste à mesurer la valeur de la résistance dans l'échantillon pendant le premier balayage en déformation de 0,5% à 100%. La mesure électrique est effectuée entre deux électrodes par le Mégohmmètre ISO plus. La première électrode est placée sur le plateau inférieur, qui est fixe. La seconde est placée sur une pièce fixée sur le bâti de l'appareil et qui est en contact électrique avec le plateau

supérieur. Afin de mesurer le courant traversant l'échantillon, nous avons isolé électriquement le plateau inférieur du reste du rhéomètre par une feuille de Téflon. Ce matériau présente l'intérêt d'être un isolant électrique et de ne pas se déformer à 240°C.

Le protocole de placement et écrasement de l'échantillon est le même que celui qui a été utilisé pour effectuer les mesures rhéologiques par balayages successifs. Une fois l'échantillon écrasé et les contours nettoyés, on place les électrodes sur le rhéomètre. Le principe de la mesure consiste à faire des relevés de la valeur de la résistance à des temps donnés, pendant l'essai rhéologique. Le logiciel fait l'acquisition et le calcul des données mécaniques (modules, déformations, contraintes) et il enregistre le temps. Il nous est ensuite facile de faire correspondre les valeurs de résistances et les valeurs de modules. Les valeurs de résistances obtenues permettront ensuite de calculer l'évolution de la résistivité volumique de l'échantillon (expression (3)), en choisissant comme paramètres la surface du plateau pour la surface de l'électrode et l'entrefer pour la distance entre les électrodes.

1.5.2. Validation du protocole

La Figure 35 présente un exemple de résultat obtenu lors des mesures rhéologiques et électriques couplées.

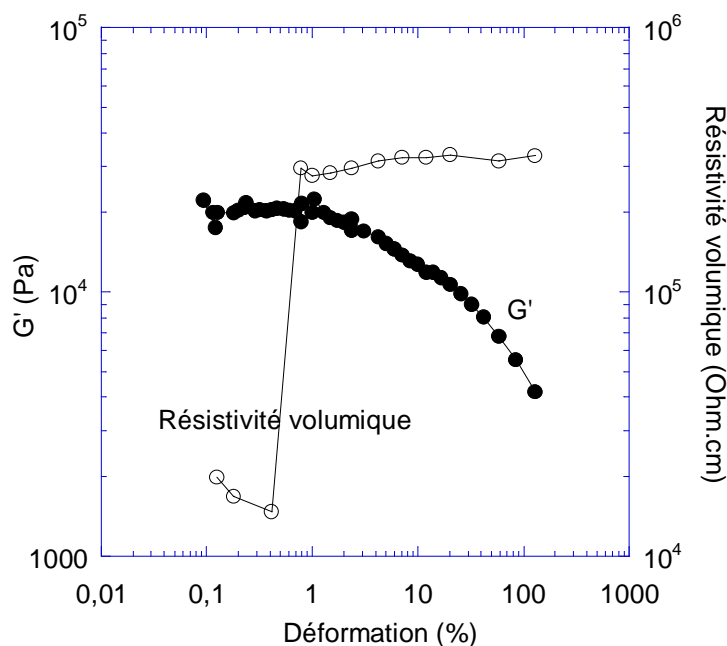


Figure 35 : Exemple de résultat obtenu lors de mesures rhéologiques et électriques couplées. Produit chargé de 18% de NC

1.5.2.1. Validation des mesures rhéologiques

Ces mesures étant réalisées sur un rhéomètre différent de celui utilisé pour l'étude des balayages en déformation, nous avons donc commencé par réaliser le premier balayage en déformation, de 0,5 à 100 %, sur les mêmes produits et sur les deux appareils. La Figure 36 présente les résultats obtenus pour ces deux appareils. Lors de cette validation, des mesures électriques ont été faites en même temps que les mesures rhéologiques présentées. On constate que les courbes sont superposées. Le changement de rhéomètre et les mesures électriques n'ont pas d'influence sur les mesures rhéologiques.

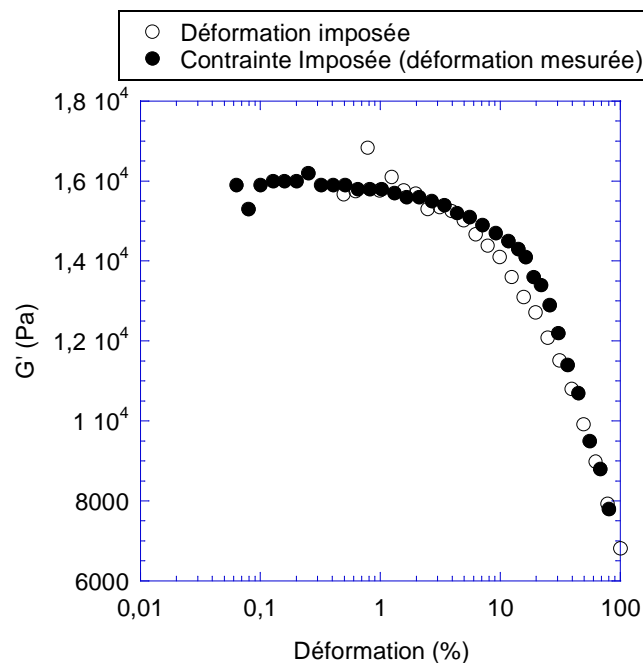


Figure 36 : Valeur du module élastique mesuré avec deux rhéomètres différents : RMS 800 (à déformation imposée), Stresstech (à contrainte imposée et à déformation mesurée). Produit chargé avec 14% NC, fabriqué avec le mélangeur interne dans les conditions standard (240°C , 100 tr/min, 4 min)

1.5.2.2. Reproductibilité des mesures

Les mesures électriques consistent en des relevés de résistance au cours du temps. La valeur de la résistance évolue rapidement, donc nous avons effectué des mesures de reproductibilité sur de nombreux échantillons. La Figure 37 présente un exemple pour un produit mélangé avec le co-malaxeur Buss dans les conditions suivantes : 270°C , 240°C , 230°C , 280 tr/min et 20 kg/h. On constate une bonne reproductibilité des mesures du module élastique (Figure 37a) et des mesures électriques (Figure 37b). Pour ces dernières mesures, on remarque, qu'au départ, les valeurs des résistivités volumiques sont identiques pour les deux échantillons, mais, après le saut, on constate cependant un petit décalage (environ 100 ohms.cm), qui représente une erreur de 8%. En revanche, le saut est situé à des valeurs de déformation identiques.

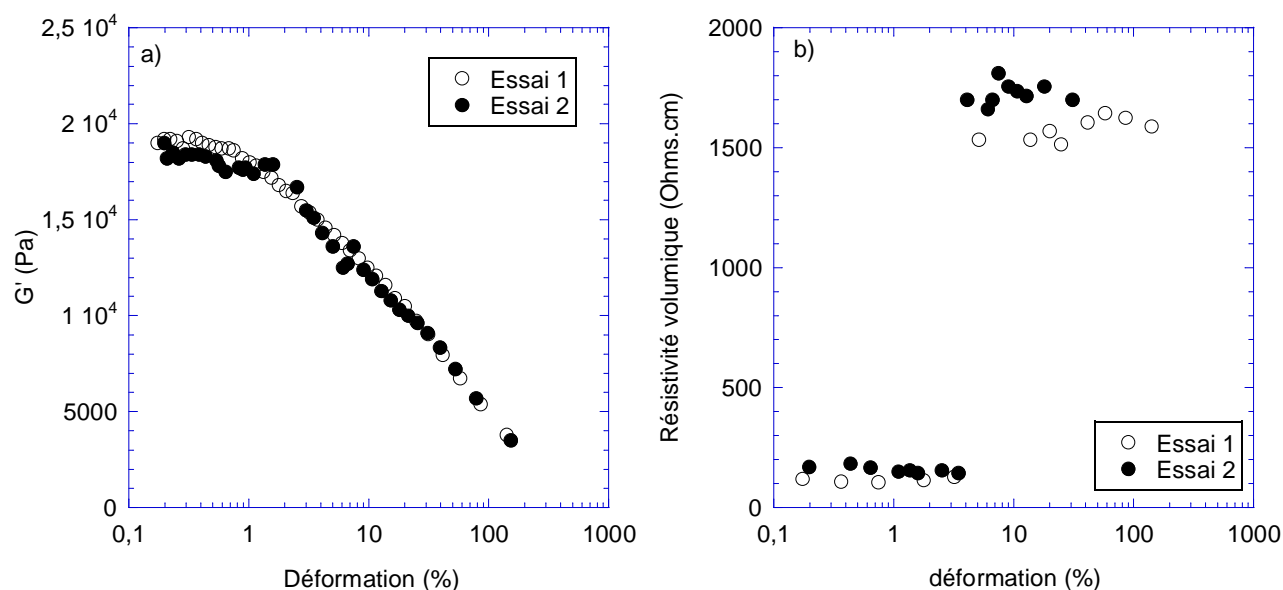


Figure 37 : Reproductibilité des mesures rhéologique et électrique simultanées pour un produit chargé de 20% de NC mélangé au co-malaxeur Buss dans les conditions standard (270 °C, 240°C, 230°C, 280 tr/min et 20 kg/h)

1.5.2.3. Mesures couplées sur la matrice

Au cours de l'essai rhéologique, la résistivité évolue rapidement. On interprète cette évolution par une modification de la structure du réseau conducteur. On a donc souhaité réaliser les mesures couplées sur la matrice PA/Pébax® seule. Les résultats sont présentés sur la Figure 38.

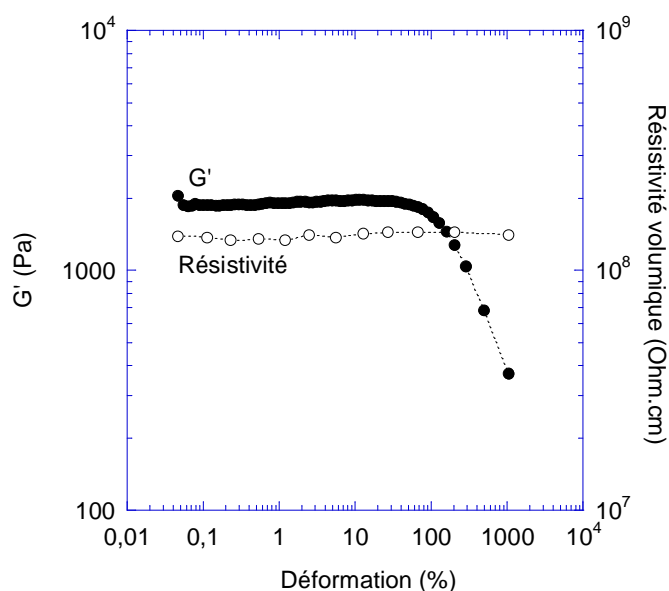


Figure 38 : Mesures électrique et rhéologique simultanées de la matrice Pa/Pébax®.

On constate que le module présente un large domaine linéaire jusqu'à 100 % de déformation, puis il chute. Cette diminution du module est due aux propriétés viscoélastiques de la matrice. On remarque que pendant tout l'essai, la résistivité est constante, sa valeur n'évolue pas. Le balayage en déformation n'a pas

d'effet sur la mesure électrique. Cette mesure confirme qu'une évolution de la résistance, au cours de l'essai, est bien liée à des modifications de la structure de noir de carbone.

Chapitre 2

Dispersion de noir de carbone en mélangeur interne

2. Dispersion de noir de carbone en mélangeur interne

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'influence des paramètres de mise en œuvre du mélangeur interne sur les propriétés électriques des mélanges conducteurs. Le mélangeur interne est un outil très utilisé dans la littérature pour l'étude des produits chargés, et plus particulièrement pour les élastomères et thermoplastiques chargés de noir de carbone. Il présente l'intérêt d'être un outil à chambre fermée, ce qui implique que ses paramètres de mise en œuvre (température, vitesse et temps de mélange) sont indépendants les uns des autres. Le but de ce travail est de comprendre, à l'aide d'un outil de mélange simplifié, les mécanismes menant au comportement conducteur d'un polymère chargé. Les objectifs sont donc multiples :

- Déterminer quels sont les paramètres favorables aux propriétés électriques ;
- Comprendre l'influence des paramètres de mise en œuvre sur le réseau de charges créée dans la matrice.

Dans cette optique, nous avons eu recours à différentes méthodes de caractérisation, telles que la microscopie, les mesures électriques, la rhéologie, ou encore la mise en place d'une nouvelle technique d'analyse qui consiste à caractériser les produits par des mesures rhéologiques et électriques couplées.

Ce chapitre est organisé en quatre sections dans lesquelles nous nous attacherons à présenter les différents résultats obtenus à l'aide de ces techniques de caractérisation. La première partie présentera l'étude de l'influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques des mélanges. Ces derniers seront ensuite analysés par microscopie. Puis, après nous être intéressés à la caractérisation rhéologique des produits dans la troisième section, nous présenterons les résultats des mesures rhéologiques et électriques couplées dans la dernière partie de ce chapitre.

CHAPITRE 2 : Dispersion de noir de carbone en mélangeur interne

2.1. Influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques	49
2.1.1. Influence des différents paramètres des essais	49
2.1.1.1. La température	49
2.1.1.2. La vitesse de rotation des rotors	52
2.1.1.3. Le temps de mélange.....	54
2.1.2. Bilan.....	56
2.2. Caractérisations microscopiques.....	58
2.2.1. Caractérisation MET.....	58
2.2.1.1. Etude morphologique d'un mélange chargé de 14% de noir de carbone..	58
2.2.1.2. Influence du taux de charges.....	60
2.2.1.3. Influence des conditions de mise en œuvre.....	62
2.2.2. Caractérisation AFM.....	63
2.2.3. Conclusions sur la caractérisation par microscopie.....	65
2.3. Caractérisation rhéologique	66
2.3.1. Rhéologie des polyamides chargés de noir de carbone	66
2.3.1.1. Balayages en temps	66
2.3.1.2. Balayage en déformation.....	67
2.3.1.3. Balayages en fréquence.....	68
2.3.2. Balayages en déformation pour une formulation chargée de 16% de NC.....	69
2.3.3. Influence du taux de noir sur les balayages en déformation.....	71
2.3.4. Influence des conditions de mise en œuvre sur les balayages en déformation	74
2.4. Caractérisations rhéologiques et électriques simultanées	77
2.4.1. Résultats pour une formulation chargée de 18% de noir de carbone.....	77
2.4.2. Influence du taux noir de carbone sur des produits mélangés dans une même condition.	79
2.4.3. Influence des conditions de mise en œuvre sur les mesures couplées.....	84
2.4.3.1. La vitesse de rotation des rotors	84
2.4.3.2. La température	87
2.5. Conclusion	90

2.1. Influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques

2.1.1. Influence des différents paramètres des essais

Les paramètres étudiés sont la température de consigne (en °C), la vitesse de rotation des rotors (en tr/min) et le temps de mélange (en min). Le temps de mélange est comptabilisé à partir de l'instant où le noir de carbone est introduit dans la chambre.

Nous avons déterminé une configuration de mélange de référence en choisissant des valeurs moyennes pour les paramètres (Tableau 6). Puis, on a modifié la configuration en laissant deux paramètres constants et en faisant varier le troisième à une valeur supérieure ou une valeur inférieure par rapport à la valeur de référence. Pour chaque configuration, nous avons fait évoluer le taux de noir et tracé la courbe de percolation.

<i>Configuration de référence</i>		
Température en °C	Vitesse de rotation en tr/min	Temps de mélange en min
240	100	4

Tableau 6 : Configuration de référence du procédé.

2.1.1.1. La température

Trois températures de consigne ont été utilisées pour cette étude : 220°C, 240°C (température de référence) et 270°C. Les paramètres du procédé sont présentés dans le Tableau 7.

<i>Influence de la température</i>		
Température de consigne en °C	Vitesse de rotation en tr/min	Temps de mélange en min
220	100	4
240	100	4
270	100	4

Tableau 7 : Valeurs des paramètres pour l'étude de l'influence de la température.

La température de consigne correspond à la température de la chambre du mélangeur, elle est constante pendant tout l'essai. En revanche, la température de la matière évolue au cours de l'essai, elle est enregistrée par le thermocouple placé dans la chambre.

La Figure 39 présente un exemple de l'évolution de la température de la matière en fonction du temps de mélange.

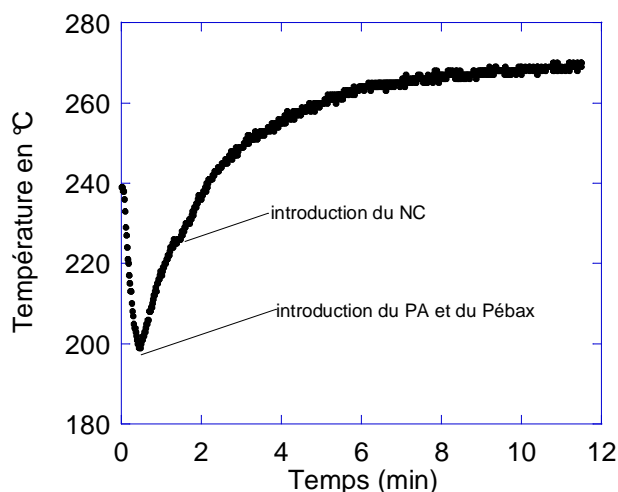


Figure 39 : Evolution de la température matière en fonction du temps pour un essai à 20 % de noir de carbone, 240°C, 100 tr/min, 10 min, temps total de : 11 min 30.

Lorsque l'on commence l'essai, la température est stable. La chute de température correspond à l'insertion des granulés de polymère. Pendant l'introduction de la matière, les rotors sont en mouvement. Puis, la chambre est fermée, la température remonte peu à peu. L'introduction du noir de carbone (t_0 du temps de mélange) perturbe faiblement la remontée en température qui se stabilise ensuite, après une dizaine de minutes de mélange, à une température ici égale à 265°C, soit 25°C au dessus de la température de consigne.

Pour les températures de consigne de 220°C et 270°C, les températures de matière stabilisées sont respectivement 250°C et 290°C (voir Figure 40).

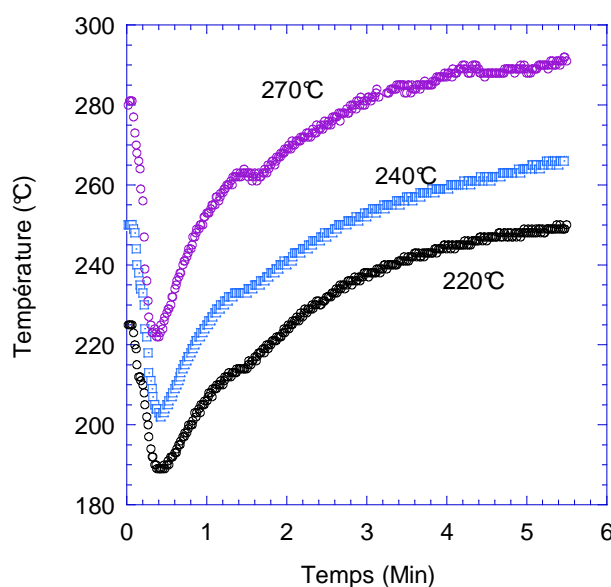


Figure 40 : Evolution de la température matière pour des essais à 20 % de noir de carbone, 100 tr/min, 4min et trois températures de consigne : 220°C, 240°C et 270°C.

La Figure 41 présente les courbes de percolation pour les trois températures de consigne.

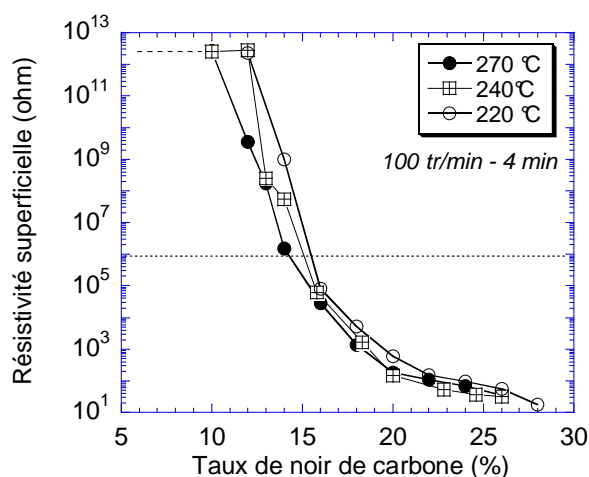


Figure 41 : Influence de la température de consigne sur la courbe de percolation. Paramètres des essais : 100 tr/min, 4min, rotors roller. Températures de consigne : 220°C, 240°C, 270°C.

On peut noter que, à taux de noir fixé, plus la température de consigne est élevée, plus les produits sont conducteurs. Les courbes de percolation sont toutefois très proches pour les trois températures de consigne et la tendance est peu marquée. On peut cependant interpréter ces courbes en disant qu'une température élevée favorise la formation d'un réseau conducteur. On sait que l'augmentation de la température engendre une viscosité moins importante de la matrice, ce qui semble faciliter la formation d'un réseau continu de noir de carbone dans la matrice polymère.

Feller et Petitjean (2003) ont étudié l'effet de la température sur les propriétés électriques d'une matrice de poly(butylene terephthalate) (PBT) / Pébax® chargée à 16% de noir de carbone. Les produits sont mélangés dans une extrudeuse monovis à une vitesse de 25 tr/min à trois températures 240°C, 260°C et 280°C. En augmentant la température de consigne de 240°C à 260°C, la résistivité diminue de 0,3 décade. Le même résultat a été trouvé pour une vitesse de vis de 50 tr/min.

Ces résultats sont donc en accord avec ceux obtenus dans notre étude, à savoir qu'une température de consigne élevée favorise les propriétés électriques. Cette conclusion est toutefois contraire aux résultats habituellement trouvés en dispersion, pour lesquels la dispersion est favorisée par une température basse. Ce premier résultat nous montre donc que la formation d'un réseau de noir continu ne semble pas suivre une loi classique de dispersion.

2.1.1.2. La vitesse de rotation des rotors

Trois vitesses de rotation des rotors ont été étudiées : 50 tr/min, 100 tr/min, 200 tr/min. Les paramètres du procédé, utilisés pour cette étude, sont présentés dans le Tableau 8.

Influence de la vitesse		
Température en °C	Vitesse de rotation en tr/min	Temps de mélange en min
240	50	4
240	100	4
240	200	4

Tableau 8 : Valeurs des paramètres pour l'étude de l'influence de la vitesse de rotation des rotors.

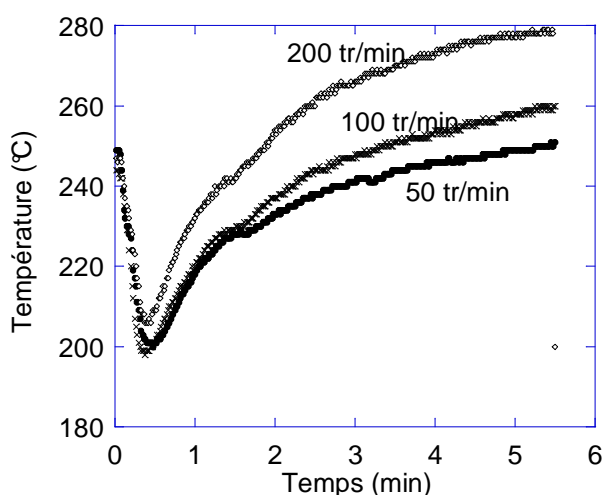


Figure 42 : Evolution de la température matière pour des essais à 14% NC, 240°C, 4min et trois vitesses de rotors : 50 tr/min, 100 tr/min et 200 tr/min.

La Figure 42 présente l'évolution de la température en fonction du temps pour trois vitesses différentes de rotors : 50 tr/min, 100 tr/min et 200 tr/min. On remarque qu'une fois le polymère introduit, plus la vitesse de mélange est élevée, plus la température de la matière est importante. Cette élévation de température est due au cisaillement généré par la rotation des rotors. On peut noter que, au moment de l'introduction des charges, la température est de 228°C dans le cas de mélange réalisés à 50 et 100 tr/min alors qu'elle est de 243°C, lorsque la vitesse des rotors est de 200 tr/min.

La Figure 43 montre les courbes de percolation tracées pour les trois vitesses de rotation de rotors. Les courbes montrent que, à taux de noir fixé, lorsque l'on augmente la vitesse de rotation, la résistivité devient plus importante. Or, l'augmentation de la vitesse génère une baisse de la viscosité de la matrice à la fois par augmentation du cisaillement et de la température.

Ces résultats semblent donc en partie opposés à ceux observés lors de l'étude de l'influence de la température (paragraphe 2.1.1.1). Ils pourraient indiquer que la viscosité n'est pas le paramètre

dominant qui contrôle la formation du réseau, le taux de cisaillement pourrait lui aussi jouer un rôle important.

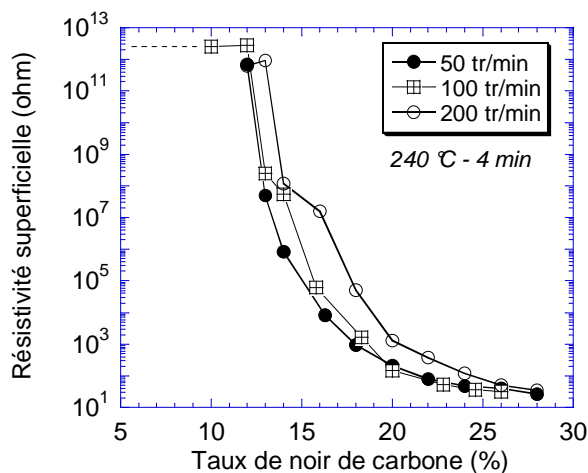


Figure 43 : Influence de la vitesse de rotation des rotors sur la courbe de percolation. Paramètres des essais : 240°C, 4min et trois vitesses de rotation : 50 tr/min, 100 tr/min, 200 tr/min.

A nouveau, l'influence de la vitesse des rotors est l'inverse de celle observée en dispersion classique, à savoir qu'une vitesse de rotation élevée améliore la dispersion. Ces résultats sont observés uniquement pour des taux de charges inférieurs à 24 %. Cela peut s'expliquer par le fait que, pour des taux de charges importants, la quantité de particules de noir de carbone est telle que les charges sont très proches les unes des autres. Par conséquent, le réseau de noir de carbone est très dense et l'influence des paramètres du procédé n'est pas visible.

Das et al. (2002) ont étudié l'influence de la vitesse des rotors sur les propriétés électriques de matrices élastomères chargées de noir de carbone et mélangées à l'aide d'un mélangeur interne. Ils constatent que l'augmentation de la vitesse des rotors engendre une hausse de la résistivité. Ils attribuent cet effet à un endommagement de la structure par deux phénomènes : une baisse de la viscosité et un passage plus fréquent du matériau dans les zones de cisaillement.

2.1.1.3. Le temps de mélange

Trois temps de mélange ont été étudiés : 2 min, 4 min et 10 min. Les paramètres procédés sont présentés dans le Tableau 9.

<i>Influence du temps de mélange</i>		
Température en °C	Vitesse de rotation en tr/min	Temps de mélange en min
240	100	2
240	100	4
240	100	10

Tableau 9 : Valeurs des paramètres pour l'étude de l'influence du temps de mélange.

La Figure 44 présente l'évolution de la température en fonction du temps pour les trois temps de mélange étudiés. On remarque que la température se stabilise après un temps de mélange de 8 minutes environ. Donc, pour les temps de mélanges de 2 et 4 minutes, la température ne se stabilise pas au cours de l'essai.

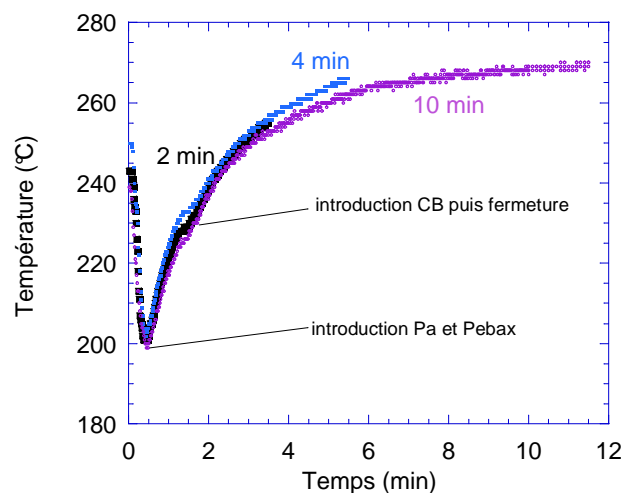


Figure 44 : Evolution de la température matière en fonction du temps pour un essai à 20% NC, 240°C, 100 tr/min pour trois temps de mélange : 2 min, 4 min, 10 min, temps total de l'essai respectivement : 3 min 30, 5 min 30, et 11 min 30.

La Figure 45 présente les courbes de percolation tracées pour les trois temps de mélange. On peut noter les trois points suivants :

- Les courbes de percolation, tracées à partir des essais réalisés avec des temps de mélange de 2 min et 4 min sont quasiment superposées. Ceci indique que les réseaux sont équivalents en terme de continuité.
- La courbe de percolation tracée pour un temps de mélange de 10 min est décalée vers des résistivités plus importantes. Un temps de mélange trop important semble donc endommager

les structures formées. A nouveau, la tendance observée est inverse à celle obtenue dans le cas d'une dispersion classique.

- Ces observations sont faites uniquement pour des taux de charges inférieurs à 24%.

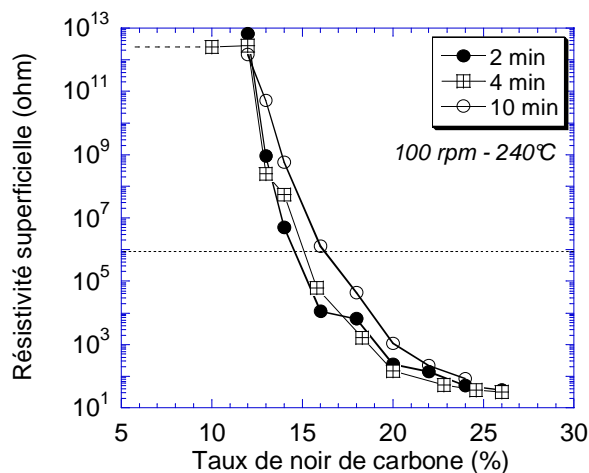


Figure 45 : Influence du temps de mélange sur la courbe de percolation. Paramètres des essais : 240 °C, 100 tr/min et trois temps de mélange : 2 min, 4 min, 10 min.

Das et al. (2002) ont mélangé différents élastomères chargés de noir de carbone, pendant des temps allant de 2 min à 10 min. Leurs résultats sont présentés sur la Figure 46.

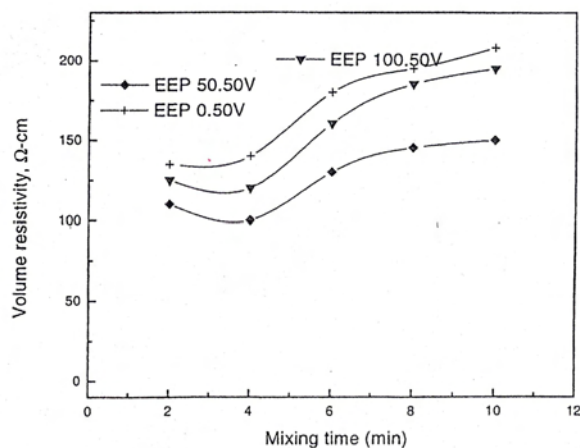


Figure 46 : Résistivité en fonction du temps de mélange pour trois mélanges d'élastomères EVA/EPDM chargés avec 50% de noir de carbone. (Das et al. 2002)

Ces auteurs trouvent que la résistivité augmente globalement avec le temps de mélange. La plus faible valeur de résistivité est obtenue pour des temps de mélange compris entre 2 et 4 min, puis la résistivité augmente fortement. Ces résultats sont en accord avec les nôtres.

2.1.2. Bilan

Ces essais nous permettent d'observer les influences des paramètres du procédé sur les propriétés électriques. Ce qui se dégage de ces premiers résultats est que les effets sont généralement faibles. Toutefois, on peut dire que les paramètres favorisant la formation d'un réseau continu sont une vitesse faible, une température élevée et un temps de mélange court.

On cherche ensuite à comparer l'ensemble des conditions testées les unes par rapport aux autres. L'ensemble des courbes de percolation est présenté sur la Figure 47. En faisant varier les paramètres de mise en oeuvre, on atteint une résistivité de $10^6 \Omega$ pour des taux de noir de carbone compris entre 14% et 18 %. Les trois conditions les plus favorables sont 50 tr/min, 4 min et 240°C, 100 tr/min, 2 min et 240°C, et 100 tr/min, 4 min et 270°C. Les influences observées sont faibles car la gamme de paramètres choisie est peu étendue. Cependant, ces résultats sont en accord avec les travaux de Pécastaings (2005) qui a montré, à l'aide d'images réalisées au résiscope, une diminution du nombre de chemins conducteurs avec la vitesse de rotation des rotors.

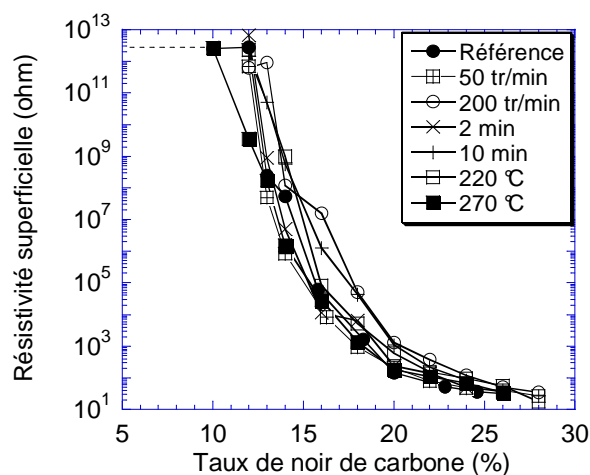


Figure 47 : Influence des paramètres de mélange sur les courbes de percolation. Courbe de référence : 240°C, 100 tr/min et 4 min. Puis, variation des paramètres température : 220°C, 270°C ; vitesse de rotation des rotors : 50 tr/min, 200 tr/min et temps de mélange : 2, 10 min.

Au regard de ces résultats, il est clair que l'influence des conditions de mise en oeuvre reste difficile à caractériser car la gamme de paramètres choisie est peu étendue, mais ces résultats montrent que les paramètres favorisant une faible résistivité sont contraires aux conditions optimales de dispersion classique. En effet, tout semble indiquer que la formation d'un réseau conducteur nécessite de faibles cisaillements, des températures élevées et des temps courts.

Cependant, il est difficile, dans l'état actuel des choses, d'interpréter ces résultats et de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le mélangeur. De nombreuses études ont été réalisées sur la dispersion du noir de carbone, mais elles traitent souvent de la dispersion d'un amas isolé. Or, dans notre cas, le noir se trouve en milieu concentré. Par conséquent, d'autres mécanismes sont peut être

mis en jeu, comme par exemple la collision ou la ré-agglomération de particules. Afin d'approfondir notre étude, des images en microscopie en transmission ont été réalisées, ainsi que quelques images AFM. Ces résultats font l'objet du paragraphe suivant.

2.2. Caractérisations microscopiques

L'étude présentée au paragraphe précédent a montré que la problématique posée par les polymères conducteurs n'est pas la dispersion des charges, mais la connaissance du réseau constitué par le noir de carbone. Nous avons donc choisi, comme première étape, d'essayer d'observer ce réseau à l'aide des techniques de microscopie.

De nombreuses études sur les produits chargés s'appuient sur des observations au MET. Sumita et al. (1991) étudient deux composites ayant des matrices différentes, à l'aide de la microscopie en transmission. Les produits sont chargés avec du noir de carbone. Dans le cas de matrice HDPE/PP, la majorité du noir de carbone est localisée dans la phase HDPE, où il est distribué de façon homogène. En revanche, dans le cas de matrices PMMA/PP, la majorité des charges est distribuée dans la phase PMMA, et plus spécifiquement à l'interface entre les polymères. De la même façon, Tchoudakov et al. (1996) observent la location du NC dans des mélanges PP/PA. On voit très nettement que les charges se trouvent dans le polyamide.

Ces travaux montrent clairement qu'il est important d'identifier dans un premier temps, comment et où se dispersent les charges dans la matrice, pour ensuite comprendre l'influence des paramètres du procédé.

Au vu de ces travaux, on propose dans ce qui suit de caractériser nos produits par deux techniques de microscopie : la microscopie en transmission et la microscopie à force atomique, afin d'observer la morphologie des mélanges ainsi que l'influence des paramètres du procédé sur celle-ci.

2.2.1. Caractérisation MET

Dans une première partie, nous étudierons un composite conducteur chargé de 14% de noir de carbone afin de connaître la morphologie globale de nos produits et la localisation des charges. Puis, nous observerons l'influence du taux de charges en présentant les résultats de produits chargés de 12% à 24%. Enfin, nous regarderons l'influence des conditions de mise en oeuvre sur le réseau de noir en analysant des produits de même composition et mélangés dans différentes conditions. Afin de faciliter les observations des clichés, on précisera le taux de NC et l'échelle sur chaque photo.

2.2.1.1. Etude morphologique d'un mélange chargé de 14% de noir de carbone.

La Figure 48a présente la morphologie d'un produit chargé avec 14% de noir de carbone. On peut y voir deux phases. Une première constituée de nodules sphériques blancs. Cette phase est constituée de Pébax®. La taille des nodules est hétérogène, elle est comprise entre 0,25 microns et 3 microns. Aucune particule de noir de carbone n'est localisée dans cette phase.

La seconde phase est plus sombre, elle forme une matrice continue. Elle est composée de

polyamide dans lequel est dispersé le noir de carbone. A plus fort grossissement (Figure 48d), on voit plus précisément des charges de noir de carbone sphériques et sombres, qui sont dispersées dans cette phase continue.

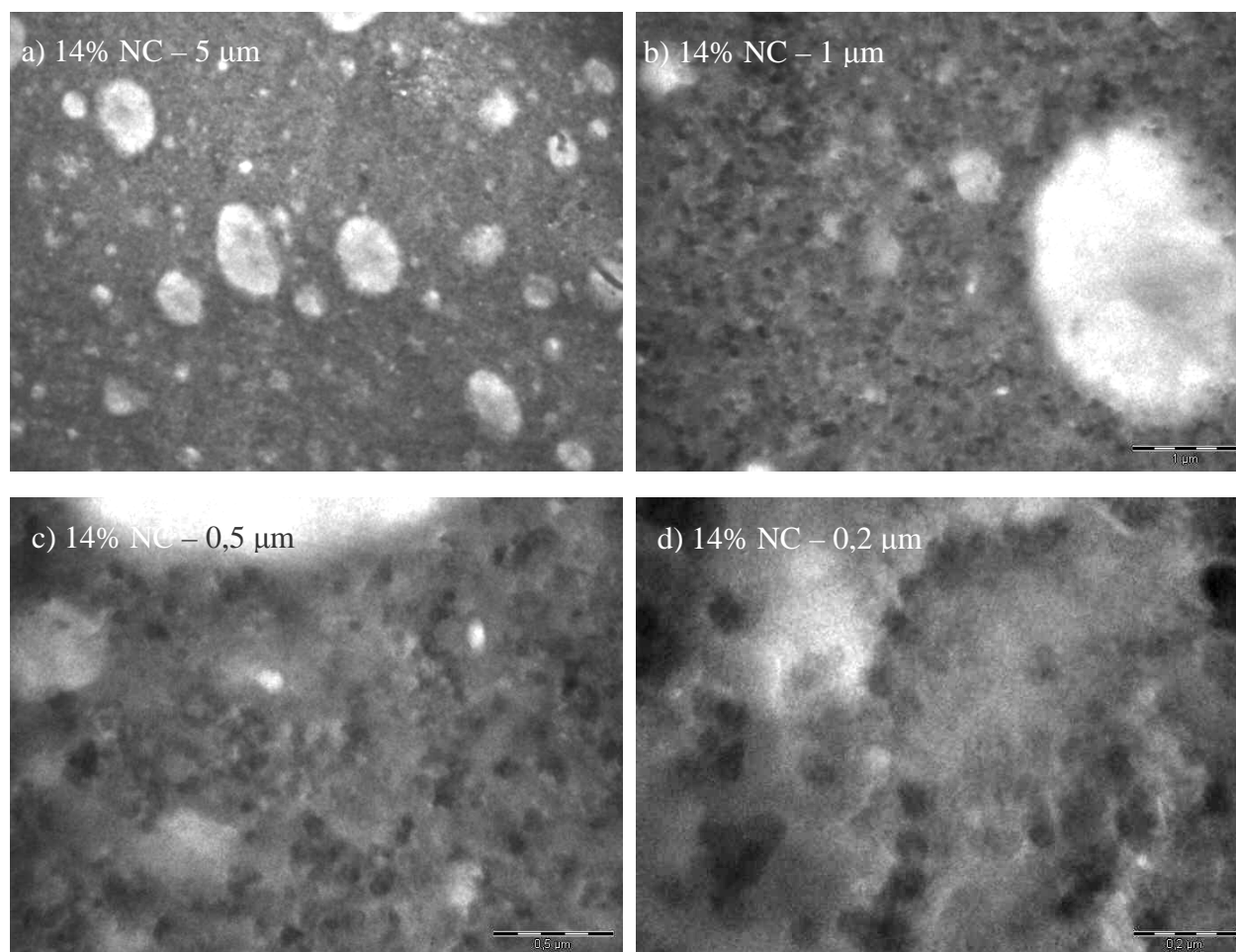


Figure 48 : Images MET d'un mélange PA/Pébox[®] chargé à 14% de noir de carbone a) x 4400, b) x 19500, c) x 40000, d) x 80 000, Produits mélangés au mélangeur interne à 240°C, 50 tr/min et 4 min. Les échelles correspondantes sont respectivement : 5, 1, 0,5 et 0,2 microns.

En augmentant le grossissement (Figure 48a, b, c, d), on distingue le noir de carbone dispersé de manière aléatoire dans la phase de polyamide. Le contour des charges reste flou, même si, à de forts grossissements, on peut évaluer la taille des charges à environ 100 nm (Figure 48d), ce qui correspond à la taille d'un agrégat de noir de carbone (Figure 10).

On observe sur la Figure 48c que les charges sont dispersées de façon hétérogène. Certaines zones sont très pauvres en NC alors qu'à d'autres endroits, les agrégats de noir de carbone forment des amas. En les observant à un grossissement de x80 000, on constate que les agrégats créent des morceaux de chaîne ou des « chapelets » comme le montre la Figure 48d. On peut supposer que c'est ce type de structure qui permettra la construction d'un réseau 3D, à des taux de charges plus élevés, car nous ne visualisons ici qu'une coupe très fine du réseau, comme le montre la Figure 49.

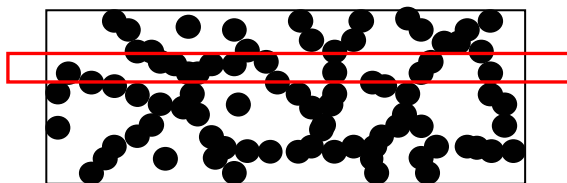


Figure 49 : Schéma de la visualisation du réseau par MET

2.2.1.2. Influence du taux de charges

On étudie l'influence du taux de charges sur les produits mélangés à 240°C, 50 tr/min et 4 min. Les taux étudiés sont 12 %, 16 %, 20 % et 24 %. Les Figure 50a et b présentent respectivement la morphologie des composites conducteurs chargés à 12 % et 16% de NC. Pour chacun de ces deux mélanges, on retrouve la morphologie, composée de deux phases, décrite dans le paragraphe précédent, à savoir une phase continue de polyamide dans laquelle sont dispersées les charges et une phase de Pébax[®] sous forme de nodules. On note que la taille des nodules est comprise entre 0.2 microns et 2 microns.

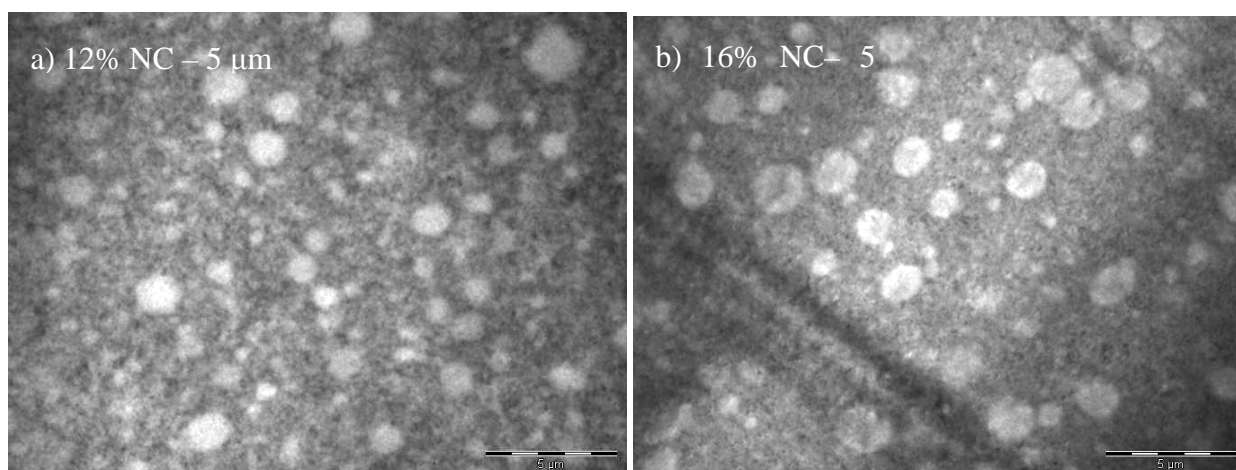


Figure 50 : Images MET de mélanges PA/Pébax[®] chargés à différents taux de noir de carbone a) 12%, b) 16%. Produits mélangés au mélangeur interne à 240°C, 50 tr/min et 4 min. Grossissement : x 4400, échelle : 5 microns.

Pour les mélanges contenant 20 % et 24% de charges (Figure 51a et b), on observe à nouveau deux phases. Une phase foncée, composée de PA et de NC, et une phase claire constituée de Pébax[®]. La morphologie de la phase Pébax[®] diffère pour ces deux compositions. A 20% de charges (Figure 51a), les nodules de Pébax[®] sont de forme ovale et régulière. Leur distribution en taille est hétérogène, elle est comprise entre 0,5 et 2 microns. En revanche, pour le mélange contenant 24% de noir de carbone, les nodules n'ont plus de forme régulière. Leur dispersion en taille est très grande, le diamètre des nodules pouvant aller de 0,25 microns à 6 microns de long.

Ces micrographies montrent que l'augmentation du taux de charges entraîne une évolution de

la morphologie de la phase Pébax[®]. Ceci semble indiquer que le rapport des viscosités entre les deux phases est un paramètre prédominant dans l'organisation des phases les unes par rapport aux autres.

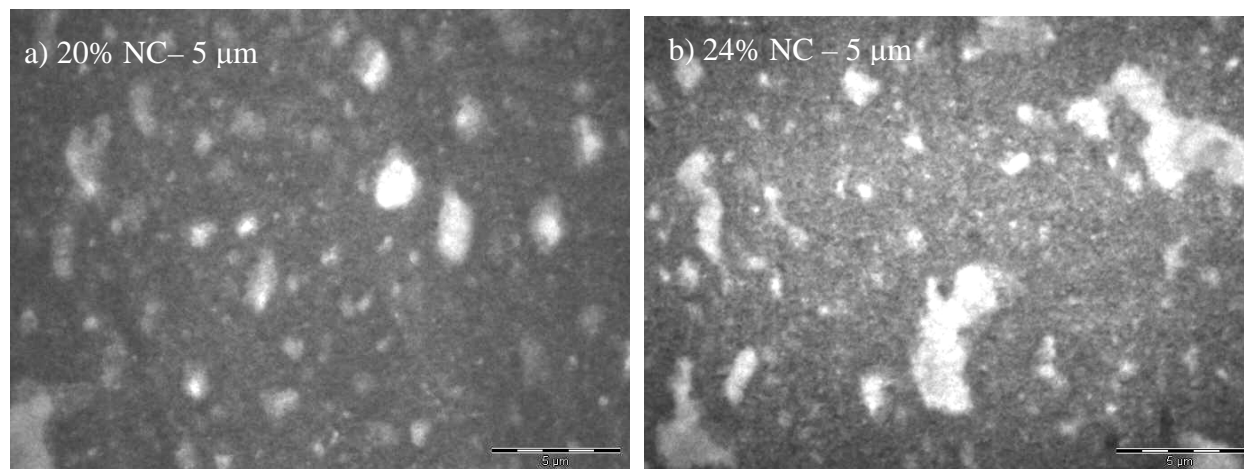
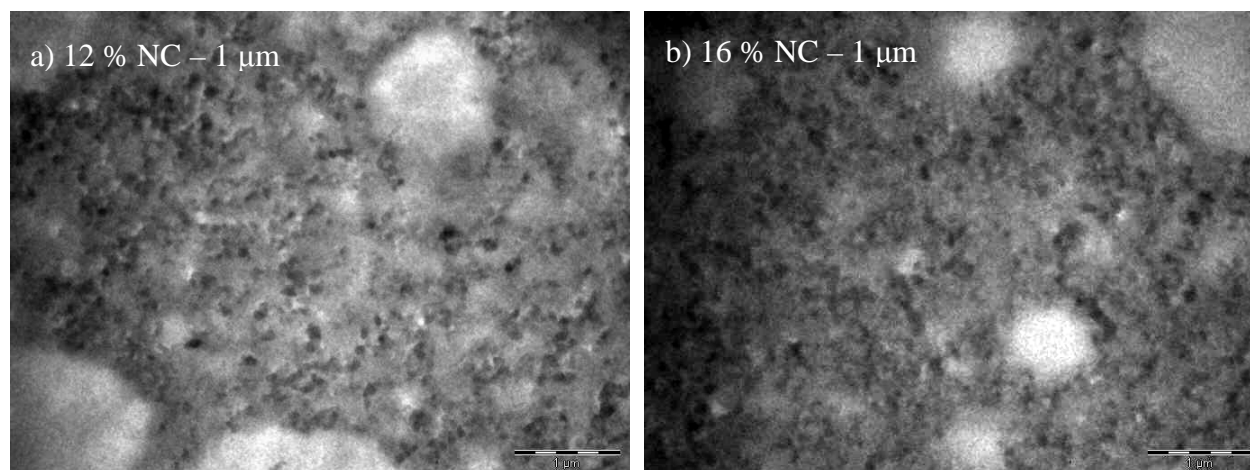


Figure 51 : Images MET de mélanges PA/Pébax[®] chargés à différents taux de noir de carbone a)20% et b)24%. Produits mélangés au mélangeur interne à 240°C, 50 tr/min et 4 min. Grossissement : $\times 4400$ – échelle 5 microns.

Ayant observé la morphologie globale de ces échantillons, nous allons maintenant regarder leur phase PA/NC à de plus forts grossissements. Au regard des premières observations, nous avons choisi de travailler à un grossissement de $\times 19500$, car il offre le meilleur compromis entre la taille de la fenêtre d'observation et le fait de pouvoir distinguer les agrégats de NC.



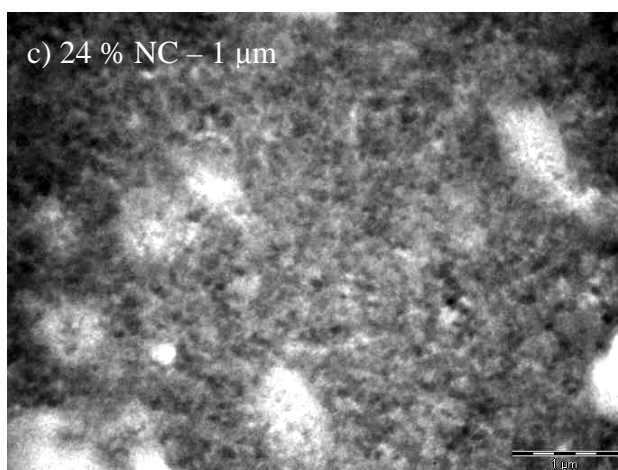


Figure 52 : Images MET de mélanges PA/Pébox[®] chargés à différents taux de noir de carbone a) 12%, b) 16%, c) 24%. Produits mélangés au mélangeur interne à 240°C, 50 tr/min et 4 min. Grossissement : x 19500 – échelle : 1 micron.

Les micrographies présentées sur la Figure 52 montrent une augmentation du nombre de zones riches en noir de carbone avec l'augmentation du taux de charge. Néanmoins, le contour des charges reste flou, ce qui ne permet pas l'observation du réseau de NC dans la matrice polyamide, même pour des taux de charges élevés. De plus, nous n'avons ici qu'une représentation en 2D de la morphologie, alors que le réseau conducteur est 3D. Il semble donc difficile de pouvoir caractériser la structure du réseau par cette technique.

2.2.1.3. Influence des conditions de mise en œuvre

On étudie la morphologie de deux produits de même composition, chargés avec 16% de NC, et mélangés à 240°C, 4 min et deux vitesses de rotors différentes : 50 tr/min et 200 tr/min. Ces deux composites ont des propriétés électriques différentes : le produit mélangé à 50 tr/min a une résistivité superficielle de $10^4 \Omega$ et celui mélangé à 200 tr/min a une résistivité de $10^7 \Omega$. A la vue des résultats précédents, les échantillons sont observés à un faible grossissement afin d'étudier la répartition des phases.

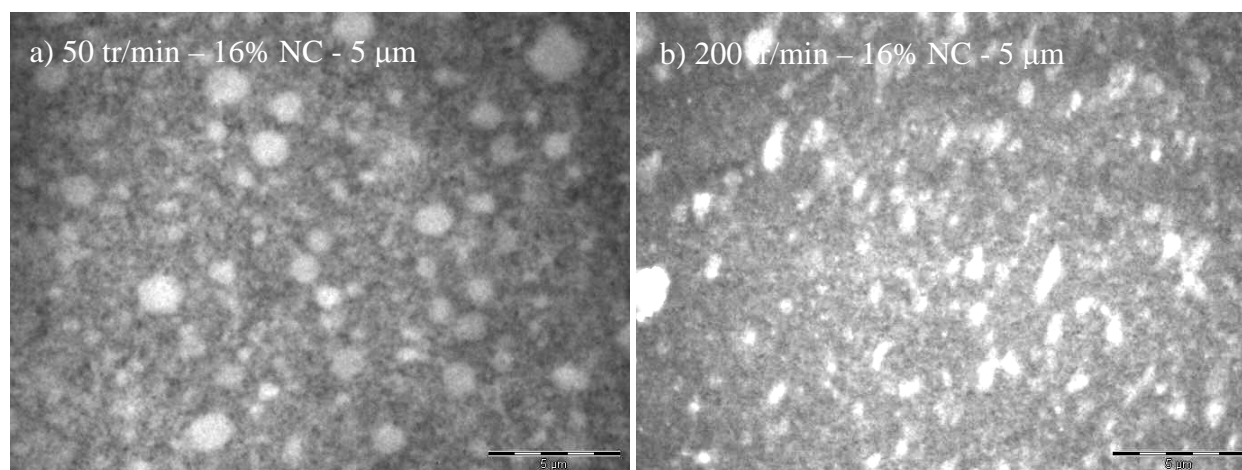


Figure 53: Images MET de mélanges PA/Pébax[®] chargés de 16% de noir de carbone. Produits mélangés au mélangeur interne à 240°C, 4 min et deux vitesses : a) 50 tr/min et b) 200 tr/min. Grossissement : $\times 4400$ – échelle 5 microns

A 50 tr/min (Figure 53a), les nodules sont de formes sphériques, leur taille est comprise entre 0.5 microns et 3 microns. A 200 tr/min (Figure 53b), les nodules semblent de plus petite taille et leur forme est allongée. Ils semblent tous être orientés suivant le même axe. Cette différence de forme peut être due à un cisaillement important, généré par une élévation de la vitesse de rotation des rotors.

L'étude précédente sur les propriétés électriques a montré que les conditions de vitesses élevées défavorisent les propriétés électriques. Deux questions semblent alors se poser. La première est de savoir si l'évolution des propriétés électriques est liée à l'évolution de la forme des nodules de Pébax[®]. Et la seconde serait de se demander si le cisaillement génère également une évolution de la structure de la phase polyamide/noir de carbone. La microscopie en transmission ne semble pas en mesure de nous donner des éléments de réponse et il est difficile de conclure sur une relation entre les propriétés électriques des composites et leur structure. Aussi, nous avons réalisé quelques images avec un AFM équipé d'une pointe conductrice, afin de déterminer si cette technique serait plus à même d'aider à la compréhension de ces phénomènes.

2.2.2. Caractérisation AFM

Ces mesures sont réalisées avec un AFM équipé d'une pointe conductrice (Scientec PicoLE). Pendant la mesure, l'échantillon est positionné sur un substrat conducteur. Une électrode est posée sur la face supérieure de l'échantillon. Un courant est imposé entre le substrat et l'électrode et traverse l'échantillon caractérisé. Puis, la pointe conductrice vient scanner, de façon continue, la face supérieure, afin de réaliser les mesures AFM et la mesure de la tension.

Nous avons caractérisé deux mélanges préparés dans les mêmes conditions (240°C, 50 tr/min et 4 min), chargés de 14% de NC (Figure 54) et 20% de NC (Figure 55). Pour chacune de ces

observations, les images de phase (Figure 54b et Figure 55b) permettent d'observer distinctement les nodules de Pébax®, grâce à leur différence de module avec la phase polyamide. Leur taille est comprise entre 0,2 microns et 1,5 microns, comme nous avons pu le voir précédemment. Les images électriques, quant à elles (Figure 54c et Figure 55c), permettent de localiser précisément les lieux où se situent les charges de noir de carbone, leur forme et leur taille. Elles sont représentées par des zones sombres sur l'image électrique. On note que le contour des charges sur l'image électrique est très bien défini, contrairement à ce que nous avons pu observer en MET. En superposant l'image amplitude et l'image électrique, on observe à nouveau que le noir de carbone se trouve uniquement dans la phase polyamide. De plus, on constate également que, pour les deux taux de charges étudiés, les tailles des agrégats de noir sont du même ordre de grandeur que ce que l'on avait pu observer au MET, à savoir 0,1 microns à 0,5 microns.

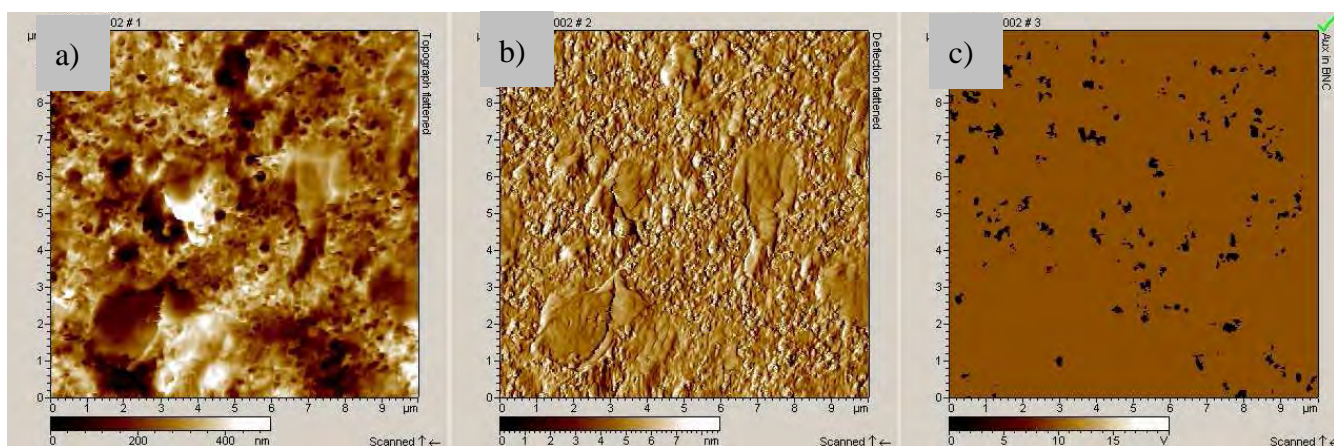


Figure 54 : Images AFM à pointe conductrice de produits chargés de 14% de NC, mélangé à 240°C, 50 tr/min, 4 min. a) image hauteur, b) image amplitude, c) image électrique

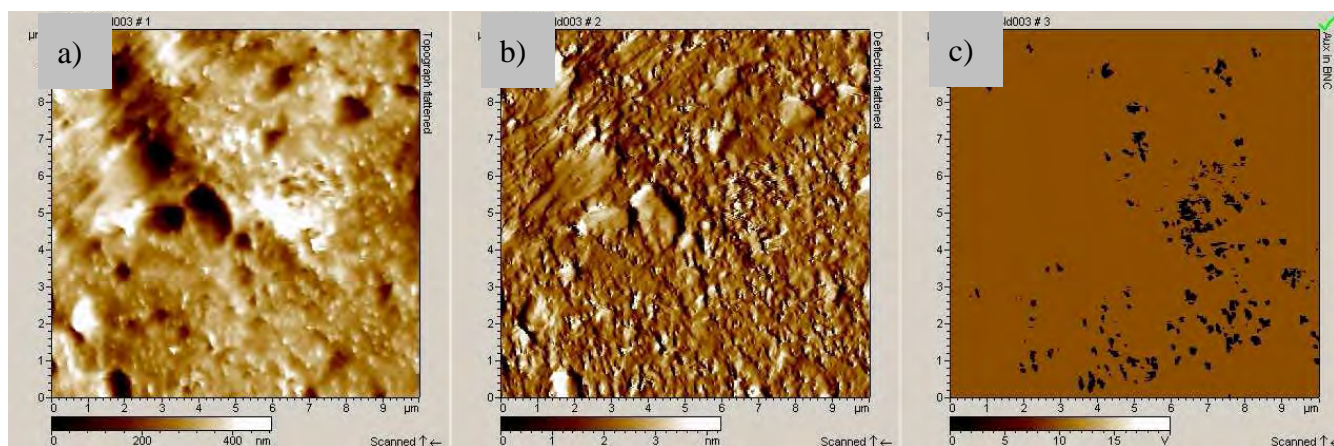


Figure 55 : Images AFM à pointe conductrice de produits chargés de 20% de NC, mélangé à 240°C, 50 tr/min, 4 min. a) image hauteur, b) image amplitude, c) image électrique

Si l'on compare maintenant les images électriques pour les deux produits étudiés, on remarque qu'à 20% de charges (Figure 55c) la distance moyenne entre les particules semble plus

faible. Le noir de carbone forme un réseau non continu, mais cependant plus dense que celui formé dans le produit comprenant 14% de noir de carbone (Figure 54c). Le réseau de noir formé est discontinu, mais on ne voit que les chemins débouchant sur la surface scannée par la pointe conductrice qui mesure la tension de la surface de l'échantillon. Nous ne voyons donc qu'une vue partielle du réseau.

Cette technique semble donc être un moyen intéressant pour caractériser les polymères conducteurs chargés. Pécastaings (2005) a lui aussi réalisé des images à l'aide d'un résiscope ou AFM modifié (Houze et al. (1996)) sur des élastomères chargés de noir de carbone. Il utilise cette technique pour faire des images de coupes successives dans l'échantillon qui permettent ensuite la reconstruction d'un réseau en trois dimensions. Ces micrographies permettent à l'auteur de conclure qu'une augmentation de la vitesse de mélange entraîne une diminution du nombre de chemins conducteurs, en cassant les amas en agrégats de plus petites tailles. Ces travaux confirment le fait que l'AFM est un outil très efficace dans l'étude du réseau de noir de carbone.

2.2.3. Conclusions sur la caractérisation par microscopie

La caractérisation par microscopie en transmission a montré que les mélanges sont constitués de deux phase : l'une, continue, est formée par le polyamide dans lequel est dispersé le noir de carbone. L'autre est composée de Pébax[®] sous forme de nodules. Cependant, l'observation des charges aux faibles grossissements étant difficile, elle ne permet pas d'étudier le réseau sur une fenêtre suffisamment grande pour en déduire l'influence du taux de charges ou des conditions de mise en œuvre sur celui-ci. En revanche, l'AFM complété d'une pointe conductrice semble être une technique prometteuse pour observer le réseau en 2D. Les images électriques permettent d'avoir une bonne définition des charges, même à de faibles grossissements.

Plusieurs études publiées utilisent également des techniques basées sur l'AFM [Ravier et al. (2001), Carmona et Ravier (2002)] ou la reconstruction en 3D à partir d'images de TEM [Khojiya et al. (2005, 2006)]. Cependant, l'AFM reste une technique onéreuse et demandant un temps important pour la préparation des échantillons. Aussi, d'autres techniques d'analyses plus accessibles, telles que la rhéologie, sont nécessaires pour caractériser ces produits et peuvent apporter de nouveaux éléments.

2.3. Caractérisation rhéologique

Dans les paragraphes précédents, nous avons caractérisé nos produits par des mesures de résistivité et par des observations en microscopie. Ces techniques permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le réseau, mais ces travaux montrent également, de manière très claire, qu'il est difficile de caractériser la structure et l'état de dispersion des charges. Par conséquent, d'autres techniques d'analyses sont nécessaires pour caractériser le réseau.

Bar-Chaput et Carrot (2006) caractérisent la dispersion du noir de carbone dans une matrice d'oxyde de polyéthylène par des mesures oscillatoire en contrainte de petite amplitude. Ils ont établi une corrélation entre l'augmentation du module élastique à basse fréquence et l'état de dispersion. Wu et al. (2000, 2004, 2006) réalisent des mesures en dynamique sur des composites de polyéthylène haute densité/noir de carbone. Ils mettent en évidence une relation entre une percolation électrique et une percolation viscoélastique. La percolation viscoélastique est caractérisée par une variation brusque du rapport des modules élastiques du composite et de la matrice à basse fréquence quand le taux de NC diminue.

Dans ce paragraphe, nous allons commencer par étudier le comportement du matériau sollicité en fréquence, en déformation et en temps. Puis, nous caractériserons un produit chargé à 16% par des balayages successifs en déformation. Cette première étude permettra de comprendre et analyser les résultats obtenus. Puis, nous étudierons l'influence du taux de charges, en exposant les résultats rhéologiques pour des produits chargés de 10% à 24% de charges. Enfin, nous chercherons à comprendre l'influence du procédé sur les propriétés rhéologiques, en analysant les résultats obtenus pour les produits mélangés dans différentes conditions avec le mélangeur interne.

2.3.1. Rhéologie des polyamides chargés de noir de carbone

Nous présentons dans ce paragraphe le comportement du matériau chargé de 16% de noir de carbone en temps, en déformation et en fréquence.

2.3.1.1. Balayages en temps

Les balayages en temps sont réalisés sur un produit chargé de 16% de noir de carbone et mélangé à 240°C, 200 tr/min et 4 min. La déformation est constante et sa valeur est de 8%. Les essais sont réalisés pendant 25 minutes (1500 s), à trois températures différentes : 200°C, 220°C et 240°C. Les résultats sont présentés sur la Figure 56.

On remarque que, pour les trois températures, les valeurs du module élastique et du module visqueux évoluent légèrement avec le temps. Cette évolution est de l'ordre de 5% pour les trois températures testées. Cette évolution est négligeable devant l'instabilité de la matrice pure. L'introduction de charges permet donc de stabiliser le système.

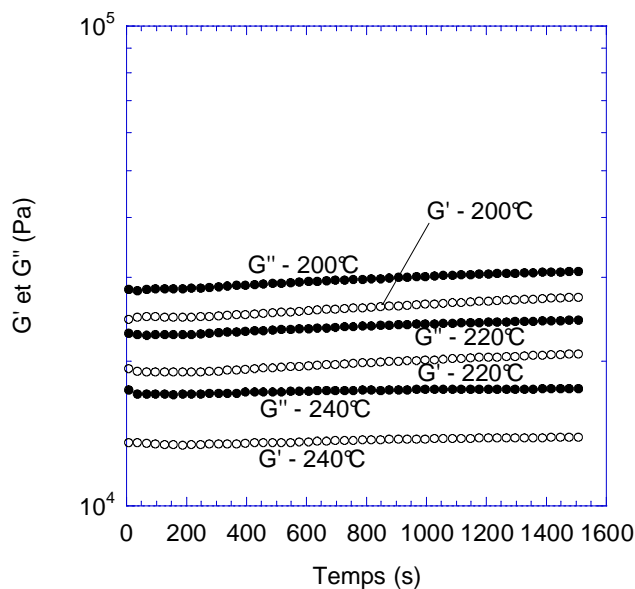


Figure 56 : Stabilité thermique d'un mélange chargé de 16% de NC mélangé à 240°C, 200 tr/min et 4 min. Déformation constante 8 %, Trois températures testées 200°C, 220°C et 240°C

2.3.1.2. Balayage en déformation

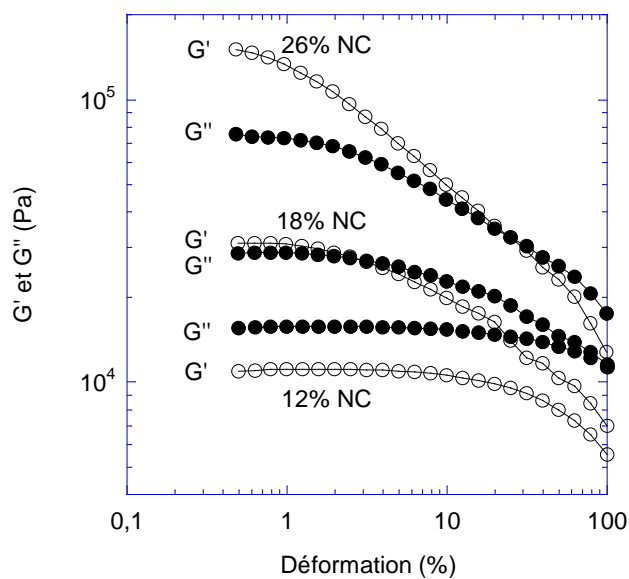


Figure 57 : Evolution des modules élastiques et des modules visqueux mesurés par balayages en déformation de 0,5% à 100% pour trois mélanges chargés de 12 %, 18% et 26% de noir de carbone, et mélangés à 240°C, 100 tr/min et 4 min

La Figure 57 présente l'évolution des modules G' et G'' lors de balayages en déformation. On remarque que, à 12% de charges, le module visqueux a une valeur supérieure au module élastique, sur l'ensemble du domaine de déformation, donc le comportement du mélange est contrôlé par le comportement de la matrice. Le module élastique est faible ($G' = 10^4$ Pa) et le domaine linéaire est large ($\gamma_{lim} \approx 10\%$). Pour un taux de charges de 18%, la valeur des modules élastique et visqueux est

plus élevée ($G' = 3,1 \cdot 10^4$ Pa). Le domaine linéaire diminue ($\gamma_{lim} \approx 1\%$) et le croisement entre G' et G'' se situe à environ 2% de déformation. Pour des taux de charges élevés (26%), le module élastique est élevé ($G' = 1,8 \cdot 10^5$ Pa), le domaine linéaire est très faible ($\gamma_{lim} < 0,5\%$), et le croisement entre G' et G'' a lieu à des déformations importantes (30%). A ce taux de charges, le matériau a un comportement de solide élastique. Le comportement du matériau est donc dépendant du taux de charges introduit.

2.3.1.3. Balayages en fréquence

Les produits sont sollicités en fréquence de 0,1 rad/s à 100 rad/s. La valeur de la déformation est choisie en fonction du domaine linéaire du produit donc, elle diffère suivant le taux de charges. Trois mélanges sont étudiés : 12%, 18% et 26% de noir de carbone. Pour les trois mélanges étudiés, on retrouve les mêmes tendances que précédemment, à savoir que le matériau a un comportement visqueux pour des faibles taux de charges et un comportement de solide élastique pour des hauts taux de charges.

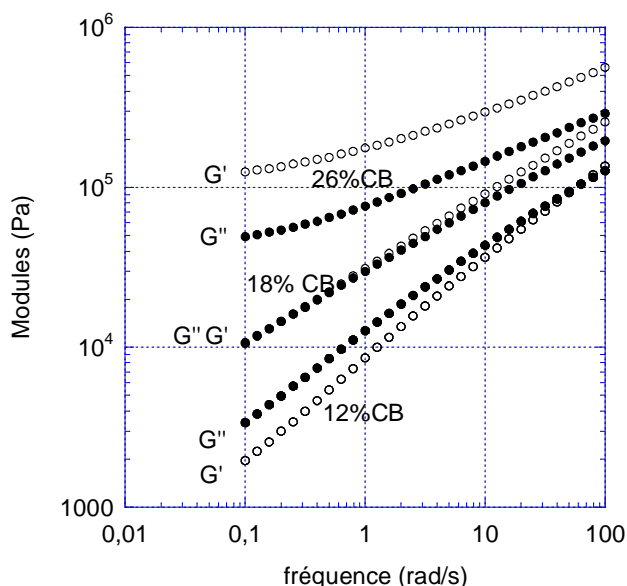


Figure 58 : Balayages en fréquence pour trois mélanges chargés de 12 %, 18% et 26% de noir de carbone, et mélangés à 240°C, 100 tr/min et 4 min

De plus, on remarque que, aux faibles fréquences, les valeurs des modules dépendent plus fortement du taux de charges introduit. On choisira donc pour la suite, de travailler à des fréquences faibles pour pouvoir caractériser, de la façon la plus claire possible, les différents mélanges. Cependant, afin de limiter le temps des essais, on choisit de travailler à une fréquence de 1 rad/s, ce qui permet un compromis entre le temps d'essai et les écarts de modules.

2.3.2. Balayages en déformation pour une formulation chargée de 16% de NC

La Figure 59 présente les résultats des trois balayages consécutifs, suivant le protocole décrit dans le paragraphe 1.4 [Leboeuf et al. (2007a) (2007b)]. L'essai est réalisé sur un produit chargé avec 16 % de noir de carbone, mélangé dans les conditions de référence (100 tr/min, 4 min, 240°C). Seul le module élastique est représenté, le module visqueux présentant les mêmes tendances, mais avec une amplitude plus faible.

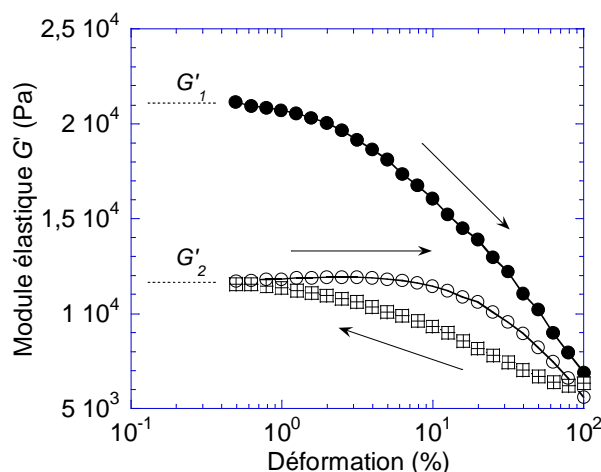


Figure 59 : Evolution du module élastique lors de trois balayages consécutifs en déformation, sur un polyamide chargé avec 16 % en masse de noir de carbone. Conditions : 240°C, 100 tr/min et 4 min

Sur le premier balayage, on observe un module élevé et un domaine linéaire très réduit (γ limite $\approx 0,60$ %). On observe ensuite une chute du module élastique sur toute la gamme de déformation lors du balayage retour et du deuxième balayage aller. Cette diminution du module est supposée être due à une évolution de la structure du réseau de charges du matériau initial [Vergnes et al. (2003)].

La Figure 60 présente le comportement de la matrice lors des trois balayages successifs. On constate que la valeur du module augmente avec les balayages (Figure 60). Cette évolution est due à l'instabilité du polyamide au cours du temps, comme nous l'avons observé sur le graphique présentant l'évolution des modules au cours du temps (Figure 1). Ce phénomène est atténué (voire inexistant) lorsque l'on introduit des charges. Cependant, sur la Figure 60, on ne constate aucune chute de module, comme sur les produits chargés, ce qui confirme le fait que cette évolution, observée sur la Figure 59, est bien due, principalement, à un effet des charges.

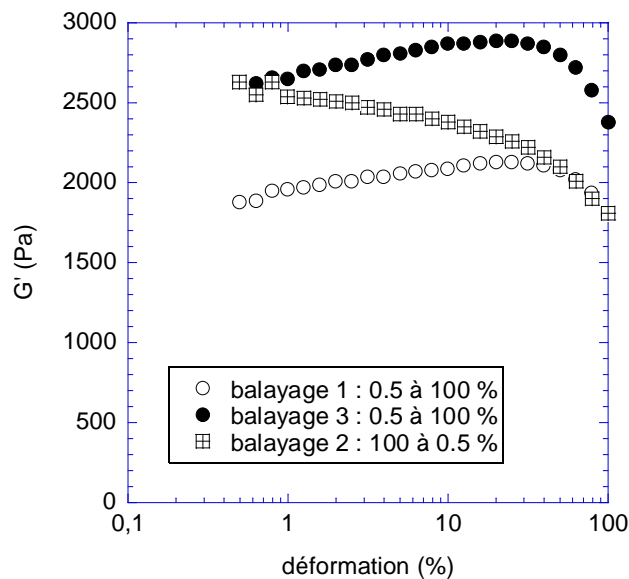


Figure 60 : Evolution du module G' de la matrice PA/Pébax[®], au cours de trois balayages successifs en déformation

Cette hypothèse de "déstructuration" du réseau initial est aussi confortée par le fait que, lors du second balayage aller, le domaine linéaire est très sensiblement agrandi ($\gamma_{\text{limite}} \approx 5\%$). Les écarts entre les deux balayages aller, en particulier les valeurs initiales, notées G'_1 et G'_2 , vont donc permettre de caractériser le réseau de noir. Pour cela, on va calculer une valeur notée $\Delta G'/G'$, telle que :

$$\frac{\Delta G'}{G'} = \frac{G'_1 - G'_2}{G'_1} \quad (4)$$

où G'_1 est la valeur du module élastique du domaine linéaire du premier balayage et G'_2 celle du troisième balayage.

Dans certains systèmes, tels que polypropylène/silice ou polystyrène/silice, il a été montré qu'une étape de recristallisation, entre deux balayages consécutifs en déformation de 0.01 à 100 %, permet d'obtenir un recouvrement total des modules [Cassagnau et Méliis (2003)]. Ceci montrerait que la cristallisation aide à la réorganisation du réseau de charges. Dans notre étude, une étape de recristallisation (refroidissement jusqu'à 50°C, à une vitesse de 10°C/min, palier de 3 min à 50°C, puis remontée à 240°C) entre le second et le troisième balayage en déformation n'a pas permis d'observer le recouvrement total des modules, comme le montre la Figure 61. On peut alors supposer que les déformations appliquées lors du premier balayage ont engendré certaines modifications non réversibles dans le réseau de noir de carbone. Dans la suite, le second balayage ne sera jamais suivi d'une étape de recristallisation et la valeur de G'_2 sera donc celle correspondant à la fin du balayage retour.

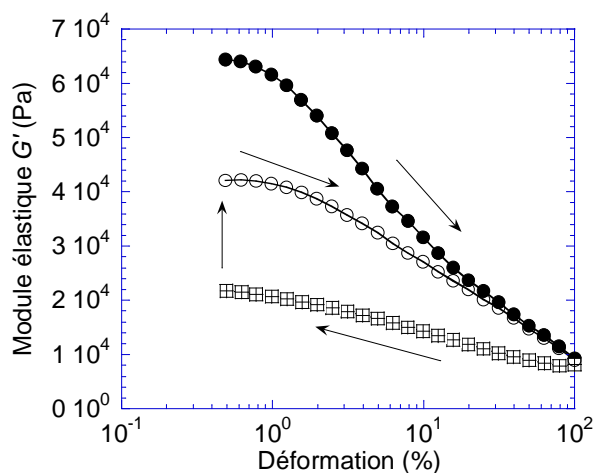


Figure 61 : Balayages en déformation pour un mélange chargé à 20 % en masse de noir de carbone. Etape de recristallisation entre les balayages 2 et 3.

2.3.3. Influence du taux de noir sur les balayages en déformation

Cette étude est réalisée avec des produits chargés de 10 % à 26 % de noir de carbone, fabriqués dans les conditions de mélange standard (240°C, 100 tr/min et 4 minutes). La Figure 62 et la Figure 63 présentent les résultats obtenus pour des produits chargés respectivement à 13 % et 26 % de charges. On constate que, plus le produit est chargé, plus la valeur du module G'_1 est importante. Bar-Chaput et Carrot (2006) ont également montré que la valeur du module de plateau est dépendante de l'état de dispersion et de la taille des charges. De plus, le domaine linéaire est quasi inexistant, dans cette gamme de déformation pour le produit chargé à 26 %, alors qu'il est de 3 % pour le produit chargé à 13 %. Plus le mélange est chargé, plus le domaine linéaire est réduit.

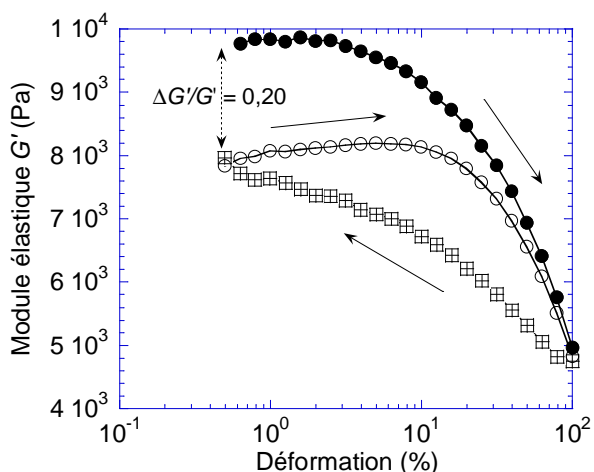


Figure 62 : Evolution du module élastique lors de trois balayages consécutifs en déformation sur un polyamide chargé avec 13 % en masse de noir de carbone.

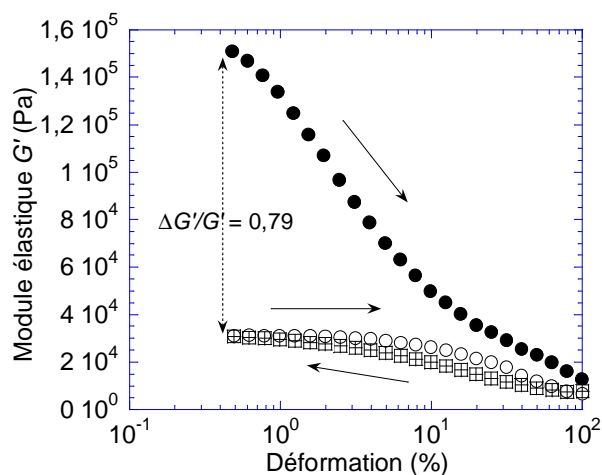


Figure 63 : Evolution du module élastique lors de trois balayages consécutifs en déformation sur un polyamide chargé avec 26 % en masse de noir de carbone.

En traitant les courbes obtenues pour des produits ayant la même résistivité, mais des taux de charges et des conditions de mélangeages différents, on constate que les domaines linéaires des courbes du premier balayage sont similaires (Figure 64). Le domaine linéaire semble donc bien dépendre du niveau d'organisation du réseau.

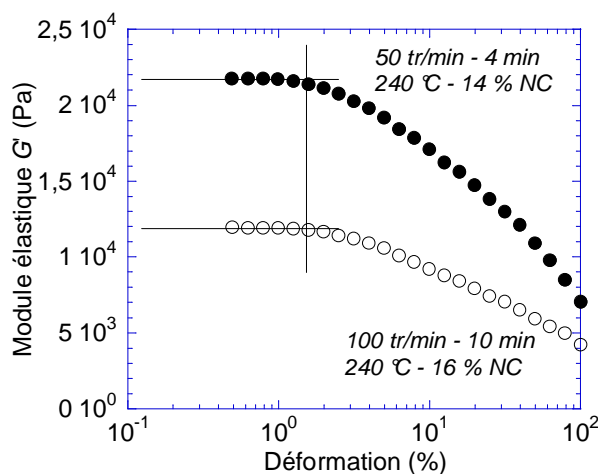


Figure 64 : Domaines linéaires de deux mélanges de même résistivité superficielle ($1 \text{ M}\Omega$), mais ayant été mélangés dans deux conditions différentes et ayant deux taux de noir différents.

On constate également que l'écart entre les valeurs de G'_1 et G'_2 augmente avec le taux de charges. La déstructuration induite par les déformations appliquées dépend donc du réseau initial.

Afin d'évaluer ce comportement, la Figure 65 présente l'évolution de $\Delta G'/G'$ [équation (4)] en fonction du pourcentage de noir de carbone. Cette courbe est superposée à la courbe de percolation électrique des produits testés, qui représente la résistivité superficielle en fonction du taux de noir de carbone.

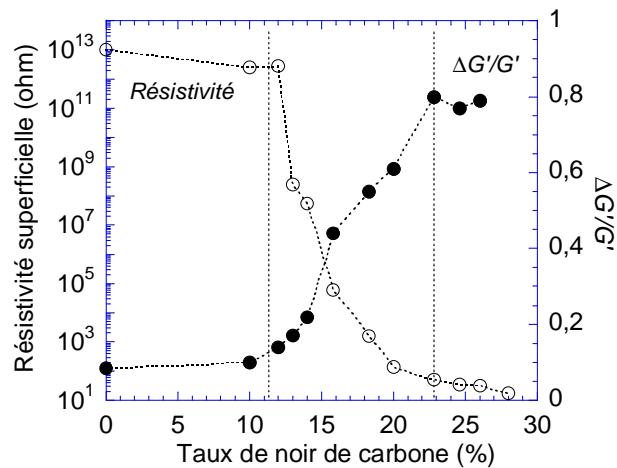


Figure 65 : Courbes représentant la résistivité superficielle et les valeurs de $\Delta G'/G'$ en fonction du pourcentage en masse de noir de carbone.

Les deux courbes sont symétriques. On observe trois zones distinctes. La zone 1 correspond à un taux de noir de carbone inférieur à 12 % : les valeurs de $\Delta G'/G'$ sont faibles et constantes. La résistivité électrique est également constante, à une valeur voisine de $10^{13} \Omega$. La seconde zone est située à des pourcentages de charges compris entre 12 et 22 %. Les valeurs de $\Delta G'/G'$ augmentent et la résistivité diminue. Cette zone, où les mélanges deviennent conducteurs, correspond au saut de percolation. Enfin, la troisième zone est située à des taux de noir de carbone supérieurs à 22 %. Les valeurs de $\Delta G'/G'$ et de résistivité sont constantes, c'est le plateau conducteur.

On voit donc une corrélation très nette entre le paramètre $\Delta G'/G'$ mesuré en rhéométrie et les propriétés conductrices des mélanges chargés de noir de carbone. La Figure 66 confirme cette corrélation et semble montrer que la dépendance entre $\Delta G'/G'$ et la résistivité peut être exprimée par une loi puissance.

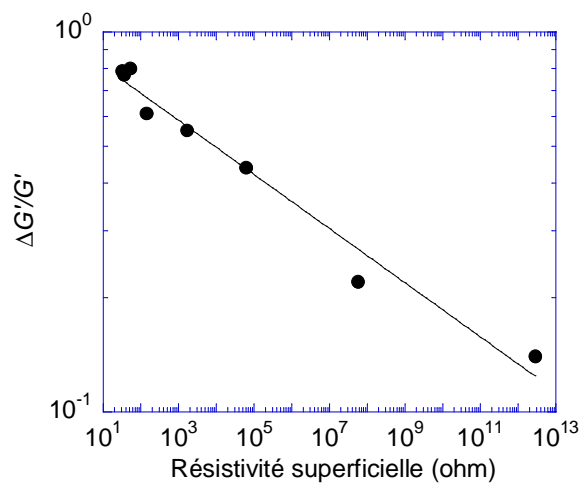


Figure 66 : Evolution de $\Delta G'/G'$ avec la résistivité superficielle.

On peut également suivre l'évolution de la chute du module lors des balayages successifs en traçant G'_1 en fonction de G'_2 (Figure 67). On constate deux comportements distincts. Pour les modules faibles (taux de charges faibles), les points suivent une droite de pente proche de 1. G'_1 et G'_2 sont du même ordre de grandeur, ce qui signifie que la déformation induite par les balayages n'engendre quasiment pas d'évolution du module. Le comportement est ici contrôlé par la matrice et aucune structure n'est encore mise en place. En revanche, pour les modules élevés (forts taux de noir), on peut tracer une droite de pente inférieure à 1. Ceci signifie donc que les modules ont évolué entre le premier et le second balayage aller. La déformation a modifié le réseau et l'écart à la droite initiale nous renseigne sur la "robustesse" de celui-ci. On peut également remarquer que la rupture de pente a lieu ici pour un taux de 18 % de noir de carbone, ce qui correspond au seuil de percolation. Ceci confirme le fait que l'évolution des modules serait liée à une évolution de la structure percolée.

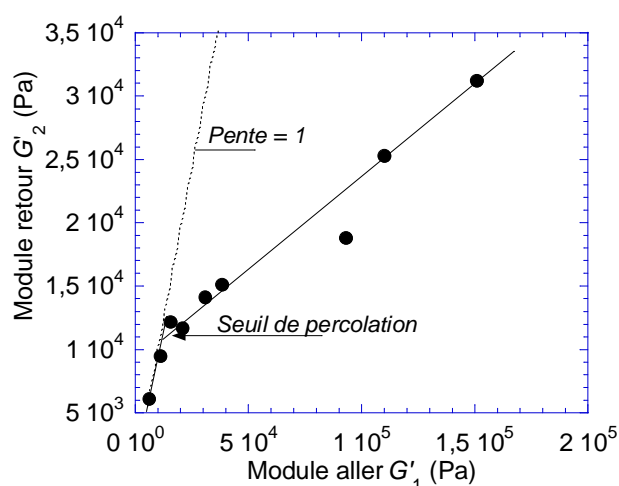


Figure 67 : Evolution de G'_2 en fonction de G'_1 pour une gamme de produits chargés de 10 à 26 % en masse de noir de carbone et mélangés dans les conditions de référence (100 tr/min, 240°C, 4 min)

Par conséquent, l'ensemble de ces résultats montre nettement une évolution des propriétés rhéologiques lors de la transition électrique, et conforte l'hypothèse d'une corrélation entre les propriétés électriques et rhéologiques. Les mesures rhéologiques peuvent donc être utilisées pour caractériser le réseau de charges (solidité du réseau et niveau de percolation).

2.3.4. Influence des conditions de mise en œuvre sur les balayages en déformation

Nous avons voulu utiliser les mesures rhéologiques pour caractériser le réseau de charges formé dans différentes conditions de mise en œuvre.

Les courbes représentant les valeurs de G'_1 en fonction de G'_2 s'avèrent être les plus discriminantes pour comparer les conditions de mélange. Nous avons vu, dans la partie précédente, que l'écart entre les deux pentes caractérise la capacité du réseau à résister à une déformation. On peut donc classer les conditions de mélange en caractérisant le réseau et sa résistance à la déformation. Les

droites tracées donneront les tendances observées.

Dans le cas de la vitesse de mélange (Figure 68), la condition la plus favorable est 50 tr/min, puis 100 tr/min et enfin 200 tr/min. Ce classement correspond au classement établi pour les propriétés électriques (Figure 43).

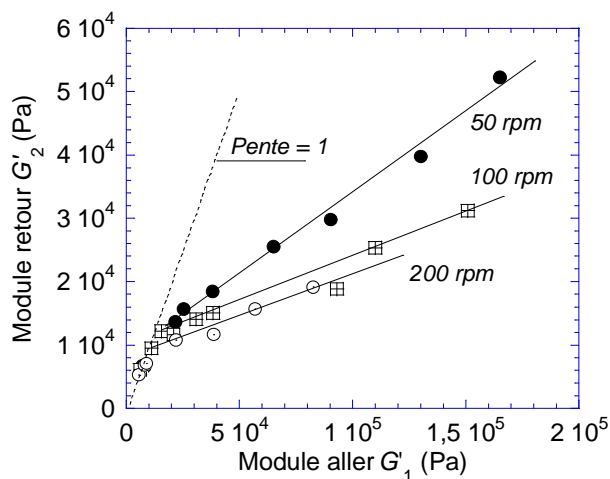


Figure 68 : Evolution de G'_2 en fonction de G'_1 pour une gamme de produits chargés de 10 à 26 % en masse de noir de carbone (240°C, 4 min, et trois vitesses : 50, 100 et 200 tr/min).

Dans le cas des temps de mélange (Figure 69), le classement est le suivant : 2 min, 4 min et 10 min. Ceci correspond également à l'ordre établi lors de l'étude sur l'influence des paramètres sur la résistivité (Figure 45).

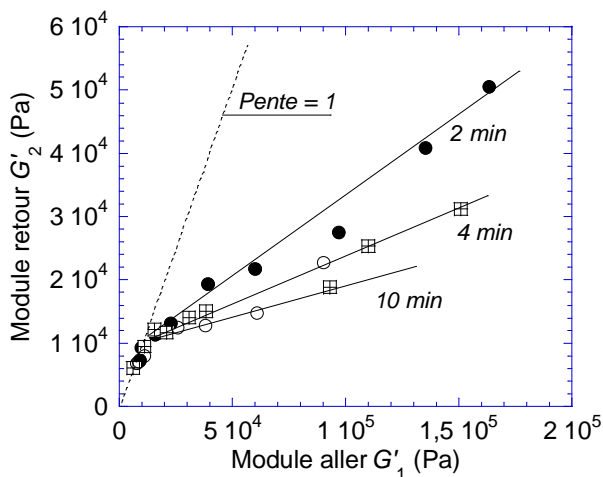


Figure 69 : Evolution de G'_2 en fonction de G'_1 pour une gamme de produits chargés de 10 à 26 % en masse de noir de carbone (240°C, 100 tr/min, et trois temps de mélange : 2, 4 et 10 min).

Enfin, dans le cas des températures (Figure 70), le classement est 220°C, 240°C, puis 270°C. Dans ce cas, l'ordre établi lors des courbes de percolation n'est pas respecté (Figure 41). Nous n'avons pas d'interprétation claire de ce résultat. Des mesures couplées sur ces produits seront présentées dans

la suite de ce chapitre afin de confirmer ou infirmer ces résultats contradictoires.

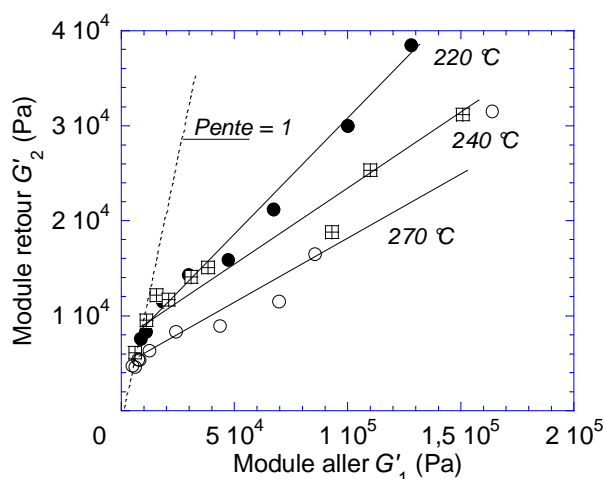


Figure 70 : Evolution de G'_2 en fonction de G'_1 pour une gamme de produits chargés de 10 à 26 % en masse de noir de carbone (100 tr/min, 4 min, et trois températures : 220, 240 et 270 °C).

En superposant l'ensemble des courbes représentant G'_1 en fonction de G'_2 , on peut établir un classement des conditions de mélange (des plus favorables aux moins favorables) générant les réseaux les plus résistants à la déformation (Figure 71). Le classement est le suivant : 50 tr/min, 2 min, 220°C, la condition de référence, puis 200 tr/min, 10 min, et 270°C.

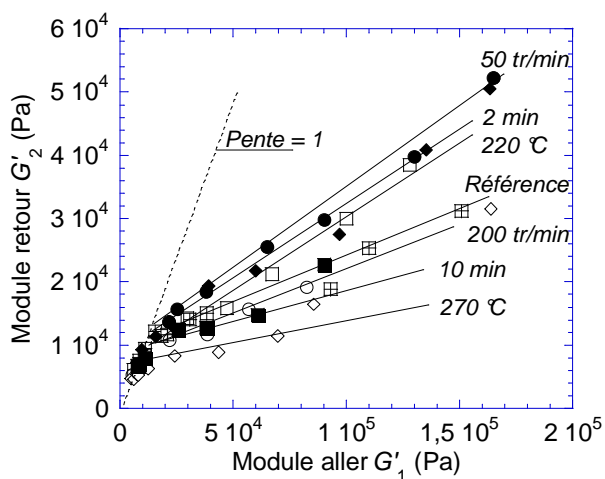


Figure 71 : Evolution de G'_2 en fonction de G'_1 pour différentes conditions de vitesse de rotation des rotors (50 tr/min, 100 tr/min, 200 tr/min), de température de consigne (220°C, 240°C, 270°C) et de temps de mélange (2 min, 4 min, 10 min).

On observe que la condition de référence se situe au milieu du classement. On remarque également que les conditions en vitesse et en temps permettant d'obtenir le réseau le plus résistant à la déformation (50 tr/min et 2 min) sont également les conditions qui améliorent les propriétés électriques.

2.4. Caractérisations rhéologiques et électriques simultanées

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la rhéométrie permet la caractérisation du réseau de charges générant la conduction du courant électrique dans le matériau. Afin de confirmer ce résultat, nous avons mis en place un protocole de mesures simultanées des propriétés électriques et rhéologiques. Plusieurs auteurs [Kupke et al. (2000), Weber et Schwartz (2001), Abry et al. (2001)] ont utilisé le principe des mesures simultanées des propriétés électriques et mécaniques de composites conducteurs (chargés de fibres de carbone), afin de déterminer leur endommagement au cours des sollicitations mécaniques. Ils observent des détériorations des propriétés électriques qu'ils attribuent à différents phénomènes tels que le délaminage ou le décollement des interfaces fibres/matrice. De la même façon, dans notre étude, nous souhaitons suivre le comportement du matériau au cours de l'essai rhéologique. Dans ce but, nous avons élaboré un protocole de mesures présenté au paragraphe 1.5. Dans ce qui suit, nous présentons les résultats de la manière suivante : dans un premier paragraphe, nous étudierons les résultats obtenus pour un mélange chargé de 18% de NC, afin de comprendre et analyser ces mesures. Puis dans une seconde partie, nous chercherons à comprendre l'influence du taux de noir de carbone sur les mesures rhéologiques et électriques. Enfin, nous utiliserons cette technique pour caractériser l'influence des conditions de mise en œuvre sur le réseau de charges et valider les résultats précédemment obtenus.

Avant de présenter ces résultats, il est important de noter deux informations indispensables pour leurs interprétations. Premièrement, les mesures de résistance faites dans le cas des mesures couplées sont effectuées sur des échantillons fondus alors que, pour l'étude des propriétés électriques, les mesures de résistivité superficielle sont réalisées sur des échantillons solides. Le second point important est que, dans le cas des mesures simultanées, les mesures de résistance sont réalisées dans l'épaisseur de l'échantillon (calcul de la résistivité volumique), alors que, dans le reste de notre étude, les mesures de résistance ont été faites sur la surface de l'échantillon (calcul de la résistivité superficielle).

2.4.1. Résultats pour une formulation chargée de 18% de noir de carbone

Les mesures électriques et rhéologiques sont effectuées simultanément. En ce qui concerne la caractérisation rhéologique des mesures couplées, nous rappelons que l'essai est identique au premier balayage en déformation réalisé lors des mesures présentées au paragraphe 1.4. Nous allons, dans cette partie, étudier les résultats obtenus par mesures couplées, dans le cas d'un produit chargé à 18% de noir de carbone.

La Figure 72 présente, sur une même courbe, l'évolution du module élastique et de la résistivité volumique en fonction de la déformation. En ce qui concerne l'évolution du module, celui-ci a un comportement identique à celui trouvé lors des résultats par balayages successifs (Figure 59),

ce qui signifie que les mesures électriques ne perturbent pas la mesure rhéologique. Pour la résistance, on distingue deux zones distinctes. Dans une première zone, comprise entre 0,1% et 0,4% de déformation, la valeur de la résistance est constante et faible. C'est le plateau bas, la valeur de la résistivité volumique est de l'ordre de $1,6 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. Puis, la résistance évolue brutalement jusqu'à un plateau haut, qui correspond à la seconde partie de la courbe, située entre 1% et 100 % de déformation. Sur ce deuxième plateau, la valeur de la résistance est plus élevée, elle est d'environ de $3 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Il est important de noter que dans le cas des mesures simultanées, la mesure de résistivité est réalisée sur un échantillon fondu, contrairement aux mesures effectuées précédemment. Ce point sera discuté ultérieurement.

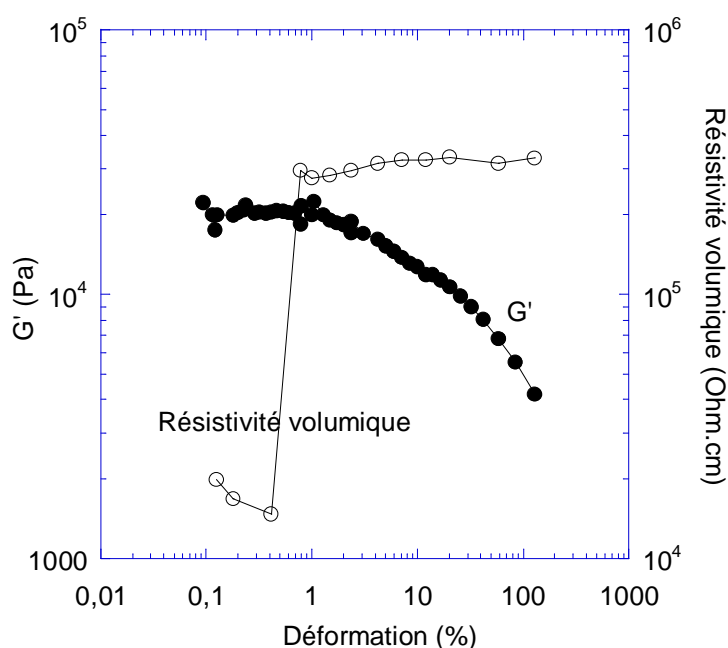


Figure 72 : Mesures rhéologiques et électriques simultanées pour un produit chargé de 18% de noir de carbone et mélangé au mélangeur interne à 100 tr/min, 240°C et 4min.

Ces mesures montrent clairement qu'il y a un changement radical des propriétés électriques lorsque l'on atteint un niveau de déformation, correspondant plus ou moins à la décroissance du module. Ce premier résultat permet donc de valider les hypothèses émises lors des interprétations des balayages rhéologiques successifs, à savoir que l'évolution du module serait liée à une évolution de la structure conductrices au sein de la matrice. Cependant, on peut se demander quelle peut être l'origine de ce saut de résistivité. Différentes études montrent que le réseau est constitué de chemins percolant au travers de la matrice. Ces liaisons peuvent être créées grâce à des contacts directs entre les agrégats, ou elles peuvent également se former entre deux agrégats séparés par un film très fin de matrice d'environ 3 nm à température ambiante, selon les travaux réalisés par Kohijiya et al. (2005). Pour Pécastaing (2005), il semble également que la conductivité des polymères chargés de noir de carbone s'effectue essentiellement par effet tunnel et donc qu'elle a lieu à travers un film de polymère entre

deux charges. Le saut de résistivité pourrait alors être expliqué par une rupture de ces ponts électriques au cours des essais. On peut également envisager une seconde interprétation, basée sur les travaux de Tapadia et al. (2006). Les auteurs utilisent la méthode de suivi de particules par vélocimétrie pour mesurer le champ de vitesse entre les plateaux d'un rhéomètre. Les essais rhéologiques sont effectués en mode oscillatoire à des cisaillements importants. Les auteurs expliquent que l'échantillon est partitionné entre des couches de petites déformations et des couches pour lesquelles la déformation est sévère. Il se forme alors des plans de rupture dans l'échantillon qui apparaissent à l'interface entre les charges et la matrice. Dans notre cas, il est possible qu'une rupture ait lieu entre deux plans, ce qui entraînerait une hausse brutale de résistivité au moment de la rupture.

Ces premiers résultats, et ces premières analyses, laissent donc apercevoir dans ces mesures, un moyen efficace pour valider nos hypothèses précédentes, tout en ouvrant de nouveaux questionnements. En effet, cette technique semble capable de nous apporter de nouvelles informations pour caractériser la structure du réseau de charges, même si les interprétations semblent délicates.

2.4.2. Influence du taux noir de carbone sur des produits mélangés dans une même condition.

Au vu des résultats présentés au paragraphe précédent pour un produit chargé avec 18% NC, on cherche à savoir si les résultats obtenus seront identiques pour l'ensemble des formulations, puis à déterminer l'influence du taux de charges sur les résultats. Nous avons donc caractérisé, à l'aide des mesures électriques et rhéologiques couplées, des produits chargés de 12 à 20% de noir de carbone et mélangés au malaxeur à 100 tr/min, 240°C et pendant 4 min. Les résultats sont présentés sur la Figure 73.

Deux informations principales apparaissent sur cette courbe. La première est que tous les produits ont un comportement identique à celui décrit dans le paragraphe 2.4.1, quel que soit le taux de charges. En effet, la résistance évolue rapidement d'un plateau bas (avant le saut) à un plateau haut (après le saut) pour l'ensemble des formulations. Pour tous les taux de charges étudiés, la valeur de la déformation à la base du saut varie entre 0,2% et 1 %. Cette valeur ne semble pas dépendre du taux de charges. Ce dernier point est confirmé par la Figure 74, représentant les valeurs de la déformation au moment du saut électrique et du γ_{limite} , pour tous les taux de charges. On constate que les valeurs de déformation au moment du saut n'ont pas de lien avec les valeurs de γ_{limite} et que l'on ne peut pas non plus les classer en fonction du taux de NC.

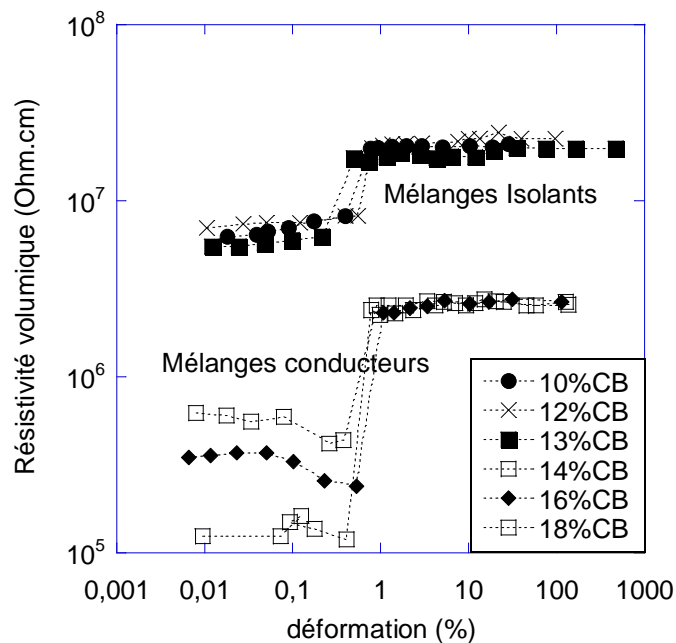


Figure 73 : Mesures rhéologiques et électriques simultanées pour des produits chargés de 10 à 18% de noir de carbone et mélangés au mélangeur interne à 100 tr/min, 240°C et 4min.

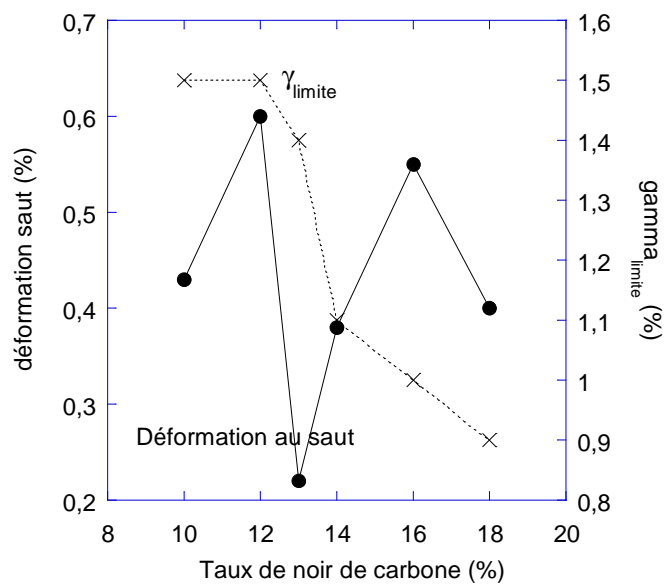


Figure 74 : Déformation au saut de résistivité en fonction du taux de noir de carbone.

Le second point très intéressant apparaissant sur la Figure 73 est que les mélanges se classent en deux familles distinctes, selon le niveau de résistance du plateau bas et du plateau haut. Une première famille est composée des mélanges chargés de 10 à 13% de charges. On les nommera dans la suite mélanges isolants. La seconde famille est composée des produits chargés de 14 à 18% de noir de carbone. Dans ce cas, on nommera ces produits mélanges conducteurs. On remarque que les deux familles ont le même comportement, la seule différence provenant uniquement de la gamme de

résistance dans laquelle ils se situent, et donc très probablement de la structure de leur réseau de charges. Enfin, point particulièrement inattendu, et sur lequel nous reviendrons plus tard, les valeurs atteintes après le saut sont identiques pour chaque famille, indépendamment du taux de charges.

Intéressons nous maintenant plus précisément au comportement des mélanges des deux familles sur le plateau bas. On remarque que, pour l'ensemble des mélanges, les valeurs de résistance sur ce plateau dépendent du taux de charges. On peut alors tracer une courbe de percolation représentant l'évolution de la résistivité volumique en fonction du taux de charges pour les produits fondus. Cette courbe est présentée sur la Figure 75. Comme dans le cas des mesures faites sur les échantillons solides (voir Figure 28), on observe trois zones : un « plateau isolant » aux faibles taux de charges, puis un saut de percolation au cours duquel la résistance évolue brutalement, et enfin un « plateau conducteur », pour lequel la résistance est de faible valeur.

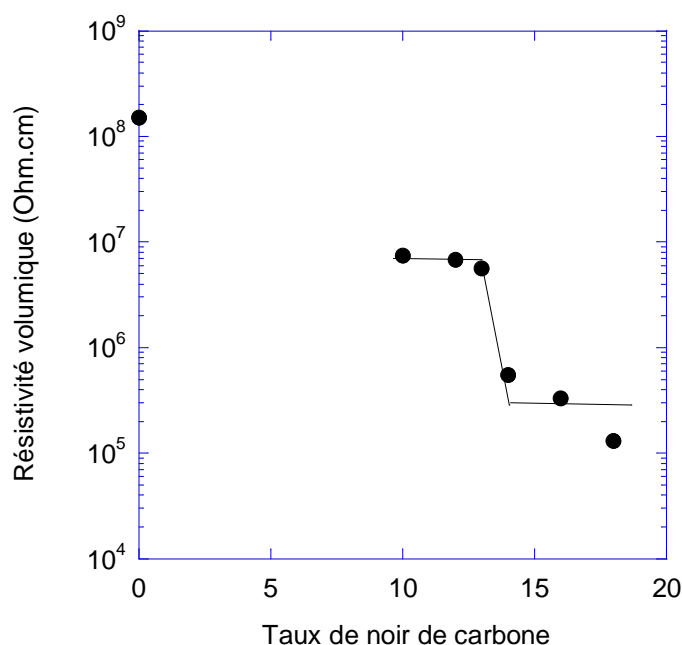


Figure 75 : Courbe de percolation de produits chargés de 10 à 18 % de noir de carbone, et mélangés dans les conditions de référence (100 tr/min, 240°C, 4 min). Mesures de résistance réalisées sur les produits fondus.

Si l'on compare les courbes de percolation réalisées sur les mêmes produits à l'état fondu (Figure 75) à l'état solide (Figure 28), le saut de percolation entre les produits isolants et conducteurs a lieu à un taux de charges autour de 13%. Donc, sur ce point, le comportement électrique, dans ces deux états, est cohérent. En revanche, nous ne sommes pas en mesure de comparer les valeurs des résistivités à l'état fondu et à l'état solide, car les méthodes de mesures sont différentes. Cependant, il est connu que la température a une influence sur les mesures électriques qui peut être de deux types : l'effet NTC (Negative Temperature Effect), qui correspond à une diminution de la résistivité avec la température [Narkis et Vaxman (1984)]. Ce phénomène est observé principalement pour les polymères

branchés et il reste encore mal expliqué contrairement au phénomène PTC (Positive Temperature effect) [Chan et al. (1997) Tang et al (1996), Feller et al. (2002c)], qui est caractérisé par une détérioration des propriétés conductrices avec l'augmentation de la température. Ceci serait dû à une expansion de la matrice lors de l'augmentation de la température, qui éloignerait les charges les unes des autres et entraînerait une augmentation de niveau de résistivité. Dans notre cas, nous ne sommes pas en mesure de conclure sur ce point, comme nous avons utilisé deux méthodes de mesures différentes sur des échantillons dans deux états différents (solides/fondus). Intuitivement, il nous semble que ces deux techniques ne permettent pas de caractériser le réseau de manière comparable. En effet, ces deux types de mesures sont équivalents uniquement dans le cas d'un réseau isotrope, comme le montre la Figure 76a. En revanche, dans l'exemple présenté sur la Figure 76b, le réseau est moins dense, les chemins conducteurs sont moins nombreux et orientés dans le volume de l'échantillon. Donc, on n'obtiendra pas les mêmes résultats si l'on fait une mesure en surface ou dans le volume de l'échantillon. Par manque de temps, nous n'avons pas pu valider ces hypothèses. Par conséquent, nous nous contenterons de comparer les résultats obtenus avec les mesures de résistivité volumique en fonction des taux de charges et des conditions de mise en œuvre.

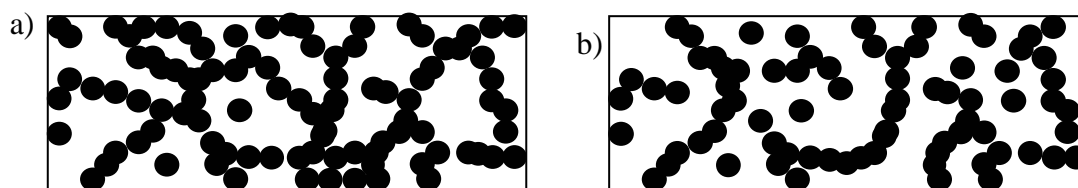


Figure 76 : Influence de la structure du réseau de NC sur les mesures de résistivités superficielle et volumique a) réseau isotrope b) réseau anisotrope

Si l'on s'intéresse maintenant aux plateaux supérieurs des courbes présentées sur la Figure 73, on remarque que tous les produits d'une même famille ont la même valeur de résistance après le saut de résistance. Dans le cas des mélanges isolants, le plateau haut se situe à environ $2.10^7 \Omega.cm$. Pour les mélanges conducteurs, la valeur de la résistivité volumique de la seconde zone est d'environ $3.10^6 \Omega.cm$. Dans cette zone, la résistance ne dépend plus du taux de charges mais uniquement de la famille à laquelle le composé appartient. Ce résultat nous indique que les produits d'une même famille ont donc un réseau de charge équivalent, en terme de propriétés électriques, après déformation. Ces résultats semblent montrer que l'évolution des propriétés électriques pourrait être due une rupture entre deux plans, comme l'ont observé Tapdia et al. (2006). La Figure 77a présente le schéma d'un réseau constitué de quelques chemins conducteurs avant la déformation puis, après la formation d'un plan de rupture. Après cette seconde étape, on observe que les chemins formés par les particules sont rompus donc il n'y a plus de connexions électriques dans le volume de l'échantillon. En revanche, sur les schémas de la Figure 77b, le réseau est plus dense et il est constitué d'un grand nombre de connexions dans le volume. Après déformation, on constate que les chemins sont rompus mais que de

nouvelles connexions se sont formées par le contact entre des chemins voisins. Donc, après déformation, Le réseau final reste continu dans le volume de l'échantillon.

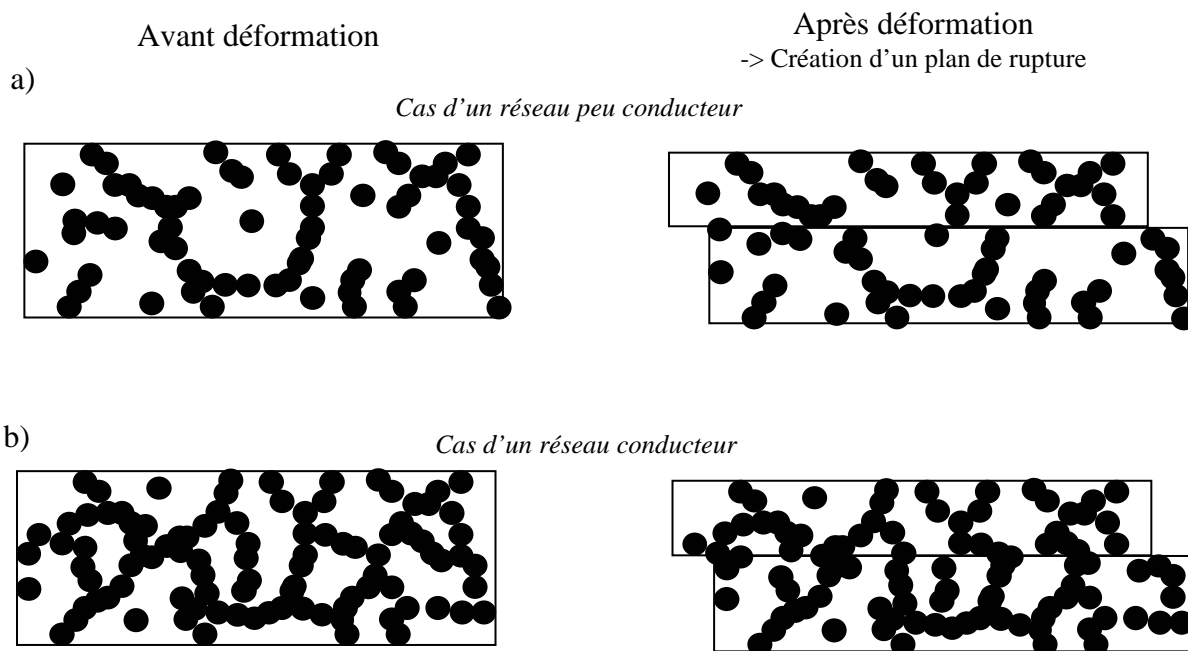


Figure 77 : Schéma de l'influence de la création d'un plan de rupture pouvant expliquer l'observation de deux familles : conductrice/isolante .a) schéma d'un réseau peu conducteur avant et après déformation et création d'un plan de rupture c) schéma d'un réseau conducteur avant et après déformation et création d'un plan de rupture.

Il semble donc que, dans le cas des réseaux constitués d'un faible nombre de chemins, la déformation imposée puisse créer des plans de rupture qui cassent le réseau. Le réseau est peu dense donc les chemins de chaque plan ne sont pas en contact. Par conséquent, le niveau de résistivité de la structure augmente. Dans le cas de réseaux plus denses, de la même façon, des plans de rupture peuvent être créés, ce qui casse les chemins le constituant. En revanche, des connexions se reforment entre les deux plans car le réseau est dense et des chemins rompus se retrouvent en contact après le déplacement des plans. La résistivité du produit augmente mais le produit reste partiellement conducteur.

En admettant cette hypothèse, on peut donc en conclure que le classement des mélanges en deux familles différentes caractérise la densité de chemin créée dans le volume de l'échantillon. Ces mesures semblent montrer que la structure du réseau est dépendante des conditions de mise en œuvre.

Bien que l'interprétation reste délicate, cette étude confirme deux points essentiels de cette étude rhéologique :

- ***le réseau de charges est endommagé au cours du premier balayage en déformation.***

- *les mesures de résistance au début de l'essai caractérisent l'état de structure initial du réseau.*

De plus, ces résultats montrent également que les mesures rhéologiques couplées aux mesures électriques permettent de classer les produits en deux familles distinctes (les mélanges isolants, les mélanges conducteurs) en fonction de la structure du réseau de charges formé.

2.4.3. Influence des conditions de mise en œuvre sur les mesures couplées

Dans le premier paragraphe de ce chapitre, nous avons étudié l'influence de trois paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques : le temps de mélange, la température et la vitesse de rotation des rotors. A l'aide des mesures couplées, nous avons traité deux de ces trois paramètres :

- La vitesse. Ce choix a été guidé par le fait que les conditions en vitesse sont celles qui induisent le plus d'effet sur les propriétés électriques.
- La température. Nous avons choisi ce paramètre car les résultats rhéologiques obtenus par balayages successifs sont contradictoires avec ceux obtenus lors des mesures de résistivités superficielles.

2.4.3.1. La vitesse de rotation des rotors

Des mesures rhéologiques et électriques simultanées ont été effectuées sur des produits chargés de 10% à 20% de charges pour des produits mélangés à 240°C, 4 min et trois vitesses différentes de rotors : 50 tr/min, 100 tr/min et 200 tr/min. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 78. Pour les trois vitesses étudiées, tous les mélanges ont un comportement similaire. On retrouve l'ensemble des caractéristiques décrites dans le paragraphe précédent, à savoir, un plateau bas de résistivité volumique, une transition rapide, puis un plateau haut.

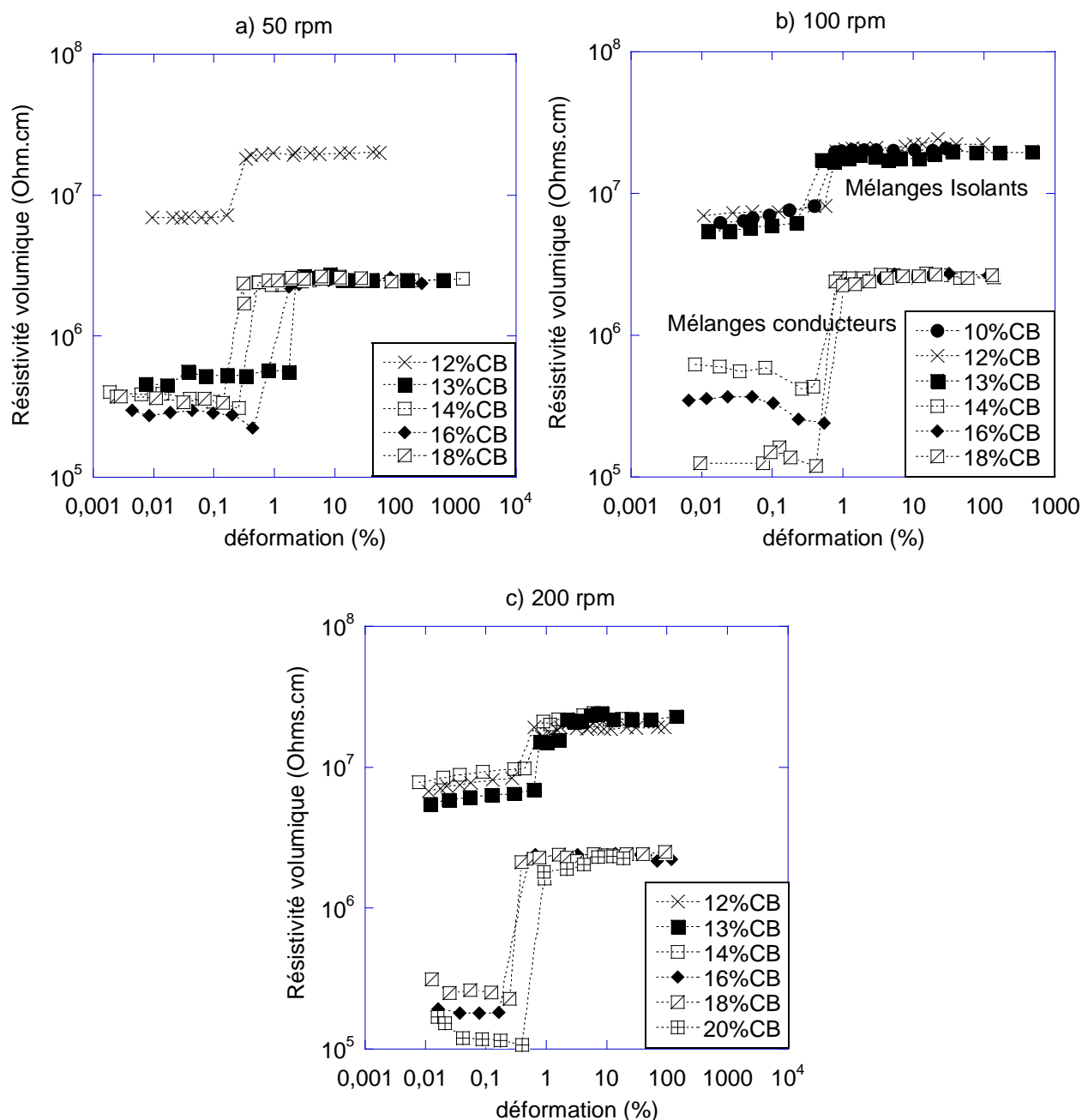


Figure 78 : Mesures rhéologiques et électriques simultanées pour des produits chargés de 10 à 20% de noir de carbone et mélangés au mélangeur interne (240°C, 4min et à trois vitesses) a) 50 tr/min, b) 100 tr/min et c) 200 tr/min.

Sur le plateau bas, la valeur de la résistivité volumique des mélanges diffère en fonction du taux de noir. Si l'on trace les courbes de percolation à l'état fondu pour les trois vitesses à partir des valeurs de résistivité des plateaux bas, on obtient les courbes présentées sur la Figure 79. On remarque que l'on peut classer les courbes de la condition la plus favorable à la moins favorable pour les propriétés électriques. On obtient le classement suivant : 50 tr/min, 100 tr/min et 200 tr/min. L'ordre obtenu est identique à celui trouvé sur les courbes de percolation à l'état solide, représentant la résistivité superficielle en fonction du taux de charges (Figure 43). Aussi, même si les valeurs des

mesures électriques semblent difficiles à interpréter, les tendances obtenues sont cohérentes avec l'ensemble des résultats précédents, et elles confirment leur validité. Sur le plateau haut, les valeurs des résistivités sont identiques pour tous les produits d'une même famille, comme nous avons pu le voir précédemment.

Si l'on compare maintenant les courbes, représentant la résistivité volumique en fonction de la déformation (Figure 78), pour les trois conditions étudiées, les produits se classent comme précédemment en deux catégories : les mélanges conducteurs et les mélanges isolants.

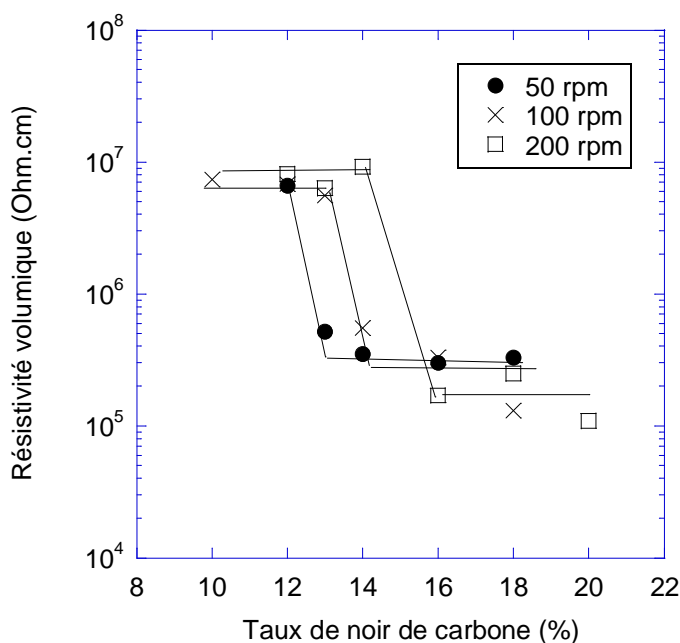


Figure 79 : Courbes de percolation de produits chargés de 10 à 18 % de noir de carbone et mélangés dans les conditions de référence (100 tr/min, 240°C, 4 min). Mesures de résistivité volumique réalisées sur les produits fondus.

	50 tr/min	100 tr/min	200 tr/min
Mélanges isolants	12 %	10 % - 12 % - 13 %	12 % - 13 % - 14 %
Mélanges conducteurs	13 % - 14 % - 16 % - 18 %	14 % - 16 % - 18 %	16 % - 18 % - 20 %

Tableau 10 : Caractéristiques des mélanges déterminées par des mesures électriques et rhéologiques couplées. Produits mélangés à 240°C, 4 min et trois vitesses (50 tr/min, 100 tr/min, et 200 tr/min)

Cependant, en fonction de la vitesse, la transition entre les deux familles se fait à des taux de noir différents. Pour une vitesse de mélange de 50 tr/min (Figure 78a), la transition entre les produits isolants et les produits conducteurs est située à des taux de charges compris entre 12 et 13%. A la vitesse de mélange de 100 tr/min, la transition a lieu à un taux compris entre 13 et 14% et à la vitesse

de mélange de 200 tr/min, la transition se fait à des pourcentages de charges situés entre 14 et 16 %. L'ensemble de ces résultats est repris dans le Tableau 10.

Ce résultat met en évidence que deux produits ayant un même taux de charges, mais ayant été mélangés dans différentes conditions, peuvent être classés dans deux familles différentes. Ceci signifie que, pour un même taux de charges, la structure de réseau formée est différente en fonction de la vitesse de mélange. Une vitesse de mélange élevée défavorise la formation des chemins conducteurs à travers la matrice. Ces conclusions sont en accord avec les travaux de Pecastaing (2005) en AFM. En effet, l'auteur constate une diminution de la surface connectée avec la vitesse de mélangeage et il conclue que le mélangeage empêche ou retarde l'apparition d'un réseau continu en provoquant la formation d'amas de noir de carbone d'autant plus petits que le mélangeage est énergique. Il illustre ses propos par la Figure 80.

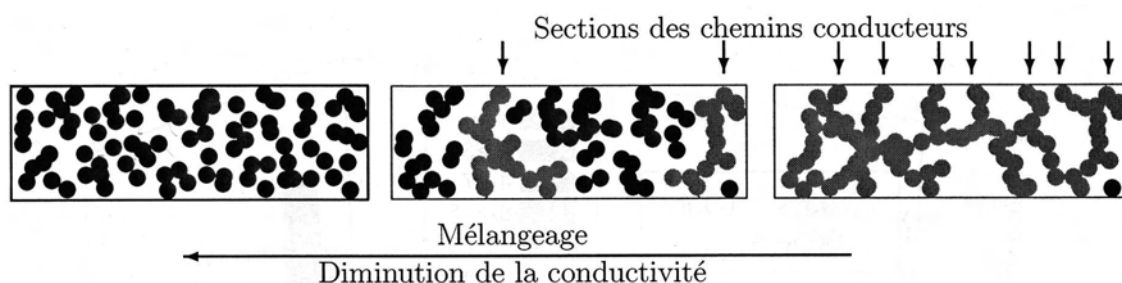


Figure 80 : Interprétation de l'effet du mélangeage sur la dispersion des noirs et sur la densité de l'amas percolant. [Pecastaing (2005)]

On peut alors établir un classement des conditions de vitesse de mise en œuvre favorisant la formation d'un réseau conducteur, qui serait : 50 tr/min, 100 tr/min et 200 tr/min. Ceci correspond à l'ordre établi lors de l'étude sur l'influence des paramètres sur la résistivité superficielle (Figure 43), et lors de l'étude rhéologique associée (Figure 68), montrant qu'une vitesse faible permet la formation d'un réseau plus favorable aux propriétés électriques pour un même taux de charges.

2.4.3.2. La température

Des essais identiques ont ensuite été réalisés sur les produits mélangés à différentes températures. Les résultats sont présentés sur la Figure 81. On retrouve les mêmes comportements que ceux décrits précédemment, caractérisés pour chaque mélange par deux plateaux de résistivités séparés par un saut brutal de celle-ci.

La Figure 82 présente les courbes de percolation représentant la résistivité volumique du plateau bas en fonction du taux de noir de carbone, pour les trois températures étudiées. On constate que les courbes de percolation obtenues à 220°C et 240°C sont superposées, leur saut de percolation est autour de 13% de NC. En revanche, la courbe de percolation à 270°C est décalée vers des taux de noir de carbone plus faibles, son saut de percolation se situe à environ 12% de charges. Ces tendances

sont en accord avec les mesures de résistivités superficielles présentées sur la Figure 41.

On remarque également sur les graphiques de la Figure 81 que les produits se classent à nouveau suivant les deux familles de mélanges : conductrice et isolante. Pour les produits mélangés à 220°C et 240°C, la transition entre les produits conducteurs et isolants a lieu entre les taux de charges de 13 et 14 %. Pour ces deux températures de consigne, la transition a lieu aux mêmes taux de charges, mais ces résultats semblent totalement cohérents au regard des faibles différences observées sur les courbes de percolation dans ces deux conditions de mélange (Figure 41).

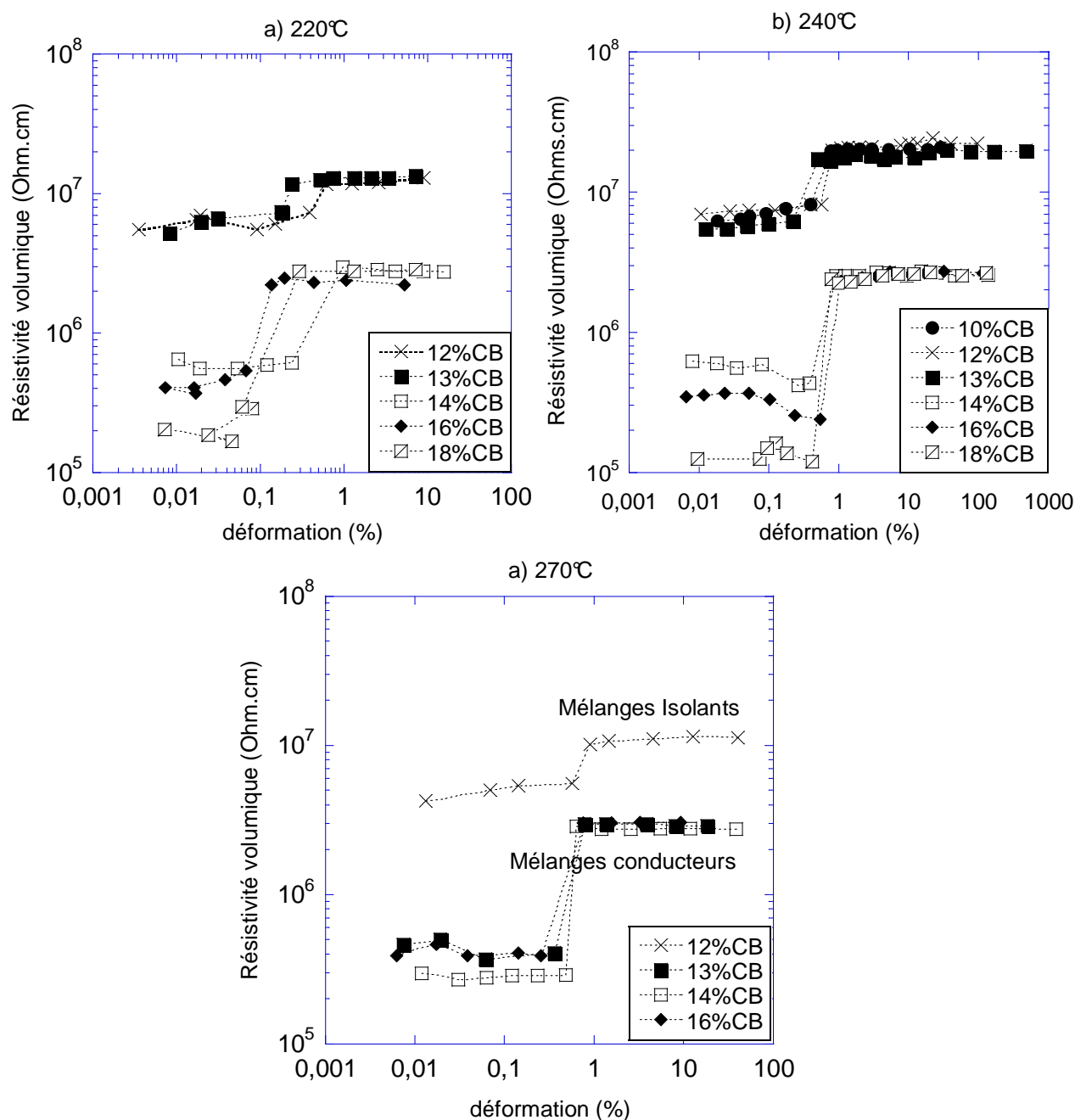


Figure 81 Mesures rhéologiques et électriques simultanées pour des produits chargés de 10 à 20% de noir de carbone et mélangés au mélangeur interne (4min, 100 tr/min et trois températures) a) 220°C, b) 240°C et c) 270°C.

Pour les produits fabriqués à 270 °C, la transition entre les deux familles est située entre 12 % et 13 % de noir de carbone. Ces résultats confirment ceux trouvés au paragraphe 2.1.1.1, à savoir qu'une température élevée favorise la formation d'un réseau conducteur, alors que les résultats issus des balayages successifs en déformations montraient une inversion des tendances, bien que les essais aient été répétés à plusieurs reprises. Nous n'avons pas d'explications cohérentes sur ce point.

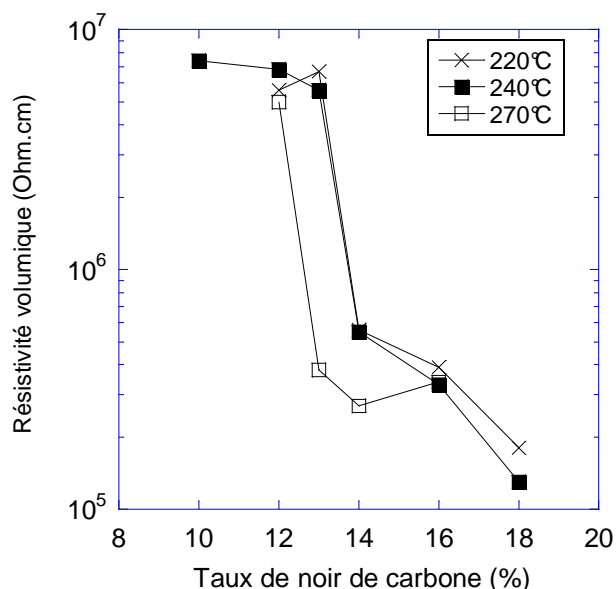


Figure 82 : Courbes de percolation de produits chargés de 10 à 18 % de noir de carbone et mélangés dans les conditions de référence (100 tr/min, 4 min et trois températures). Mesures de résistivité volumique réalisées sur les produits fondus

En résumant les différents résultats obtenus à l'aide des mesures couplées, on constate qu'ils confirment à nouveau l'ensemble des résultats précédents, à savoir que les conditions de mise en œuvre ont un effet sur le réseau de noir de carbone formé et que les mesures rhéologiques caractérisent le réseau de charges présent dans le composites. De plus, si on compare les résultats de mesures couplées rhéologique/électrique à ceux obtenus lors de l'étude de l'influence des paramètres de mise en œuvre sur la résistivité (Figure 47), on retrouve des résultats similaires, à savoir qu'une vitesse de mélange faible et une température élevée favorisent les propriétés électriques. Les mesures couplées permettent donc de caractériser la structure du réseau et de classer celle-ci en deux catégories distinctes : conductrice –isolante.

2.5. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de comprendre l'influence des paramètres de mise en œuvre du mélangeur interne sur les propriétés électriques de polyamides chargés de noir de carbone. Cette étude a permis de mettre en évidence la complexité des mécanismes menant à un réseau conducteur. En effet, nous avons pu montrer que les paramètres favorables aux propriétés électriques sont un temps court, une vitesse faible et une température élevée. Ces tendances sont contraires à celles obtenues pour optimiser l'état de dispersion d'un mélange.

Des observations en microscopie ont montré que les composites sont formés de deux phase : l'une constituée de polyamide dans laquelle est dispersé le noir de carbone, et l'autre composée de Pébax® sous forme de nodule. La microscopie en transmission ne permet pas une étude poussée du réseau de charges, car les taux de charges sont très élevés ce qui rend les images floues. En revanche, des observations à l'aide d'un AFM, équipé d'une pointe conductrice, ont montré des possibilités très intéressantes pour ce type d'étude.

Puis, une étude rhéologique par balayages successifs en déformation a montré que la structure du réseau de charges formé dépend du taux de charges introduits, ainsi que des conditions de mise en oeuvre. Ces mesures permettent d'évaluer « la résistance » du réseau soumis à la déformation. Nous avons pu alors classer les réseaux en fonction des conditions de mise en œuvre, et il en ressort que les conditions favorables sont les vitesses faibles et les temps courts.

Des mesures rhéologiques et électriques couplées ont mis en évidence une évolution des propriétés électriques au cours de l'essai rhéologique, et donc une évolution de la structure du réseau, confirmant ainsi les premiers résultats et leurs interprétations. De plus, les mesures couplées, réalisées sur une classe de produits mélangés dans les mêmes conditions conduisent au classement des produits en deux familles distinctes : mélanges conducteurs/mélanges isolants. Nous avons mis en évidence que cette distribution dans chacune des deux familles dépend des conditions de mise en œuvre. Plus les conditions sont favorables, plus elles diminuent la distance moyenne entre les amas de noir, ce qui favorise la formation d'un réseau percolant au sein de la matrice. Dans ce cas, la transition entre les deux familles se fait pour des taux de charges faibles.

L'ensemble de ce travail, mené sur un outil simple, a permis de mettre en évidence les principaux mécanismes mis en jeu pour obtenir un mélange conducteur. Une étude similaire va maintenant être présentée à partir de produits mélangés à l'aide d'un co-malaxeur Buss.

Chapitre 3

Dispersion de noir de carbone en co-malaxeur Buss

3. Dispersion de noir de carbone en co-malaxeur Buss

Ce chapitre est dédié à l'étude de la dispersion de noir de carbone à l'aide d'un co-malaxeur Buss. Cet outil est utilisé par la société Arkema pour fabriquer les polyamides conducteurs. C'est un outil industriel complexe et mal connu, ce qui complique la compréhension des mécanismes mis en jeu. Aussi, on tentera de s'appuyer sur les résultats obtenus à l'aide du mélangeur interne, et présentés au chapitre précédent, pour comprendre, interpréter et valider ces résultats. Les objectifs de l'étude sont donc, comme dans le cas du mélangeur interne, de :

- Déterminer les paramètres favorables aux propriétés électriques,
- Comprendre l'influence des paramètres de mise en œuvre sur le réseau de charges créé dans la matrice,

Mais aussi de :

- Déterminer l'influence du profil de la vis et de la position de l'introduction des charges sur les propriétés électriques,
- Comparer les résultats obtenus à ceux issus de l'étude réalisée à l'aide du mélangeur interne.

Comme précédemment, pour réaliser cette étude, nous avons eu recours à différentes méthodes de caractérisations, telles que les mesures électriques, la microscopie et les mesures rhéologiques et électriques couplées.

Dans ce chapitre, nous commencerons par étudier les différentes configurations de l'outil utilisé. Ensuite, nous présenterons l'influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques, pour un profil de vis standard. Puis, nous étudierons l'influence de la configuration du co-malaxeur (longueur de l'outil, position des trémies et profil de la vis) sur les températures et les propriétés électriques des mélanges. Enfin, dans une dernière partie, nous validerons ces résultats par la caractérisation des produits à l'aide de mesures électriques et rhéologiques couplées.

CHAPITRE 3 : Dispersion de noir de carbone en co-malaxeur Buss

3.1. Présentation et comparaison des configurations du co-malaxeur Buss utilisées	97
3.1.1. Comparaison des configurations 11D et 15D.	97
3.1.2. Influence de l'extrudeuse de reprise	100
3.1.3. Bilan.....	100
3.2. Influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques	101
3.2.1. Influence de la température.....	102
3.2.2. Influence du débit	104
3.2.3. Influence de la vitesse de rotation de la vis	107
3.2.4. Bilan et discussion	110
3.3. Influence de la position de la trémie d'introduction	112
3.3.1. Influence sur la température de la matière le long de l'outil	112
3.3.2. Influence sur les propriétés électriques.....	115
3.4. Influence du profil de la vis sur les propriétés électriques.....	116
3.4.1. Etudes préliminaires	116
3.4.2. Les profils étudiés.....	117
3.4.3. Résultats.....	119
3.4.3.1. Effets sur l'intensité du moteur	119
3.4.3.2. Effets sur la température de la matière le long du co-malaxeur	120
3.4.3.2.1.Relevés des températures TM2.....	121
3.4.3.2.2.Relevés de températures TM4	122
3.4.3.3. Synthèse	123
3.4.3.4. Effets sur les propriétés électriques.....	123
3.4.3.5. Conclusion.....	126
3.5. Caractérisation microscopique	127
3.6. Caractérisations rhéologique et électrique simultanées	129
3.7. Conclusion	132

3.1. Présentation et comparaison des configurations du co-malaxeur Buss utilisées

L'ensemble de ce travail a été réalisé sur deux outils ayant des configurations différentes. Ces différences concernent la longueur de la vis ou la présence d'une extrudeuse de reprise couplée au co-malaxeur. Afin de pouvoir comparer l'ensemble de nos résultats, nous commencerons par déterminer l'influence de ces deux modifications sur les propriétés obtenues.

3.1.1. Comparaison des configurations 11D et 15D.

Dans ce travail, nous avons utilisé deux co-malaxeur Buss ayant deux longueurs différentes : un Buss de type 11D et un Buss de type 15D. En configuration 15D, le co-malaxeur est plus long (Figure 83), ce qui entraîne des modifications du profil au début de la vis. Cependant, quand les charges seront introduites dans la trémie 3, le noir de carbone traversera exactement les mêmes éléments de vis en configuration 11D et 15D (Figure 83). En revanche, l'introduction des granulés de matrice est différente, ils sont introduits dans la trémie 2 en configuration 11D et dans la trémie 1 dans la configuration 15D. Par conséquent, le changement de configuration allonge la zone d'écoulement à l'état fondu du polymère, avant l'introduction des charges. On va donc étudier l'influence de ces changements sur la température du mélange le long de l'outil puis, sur la résistivité des produits.

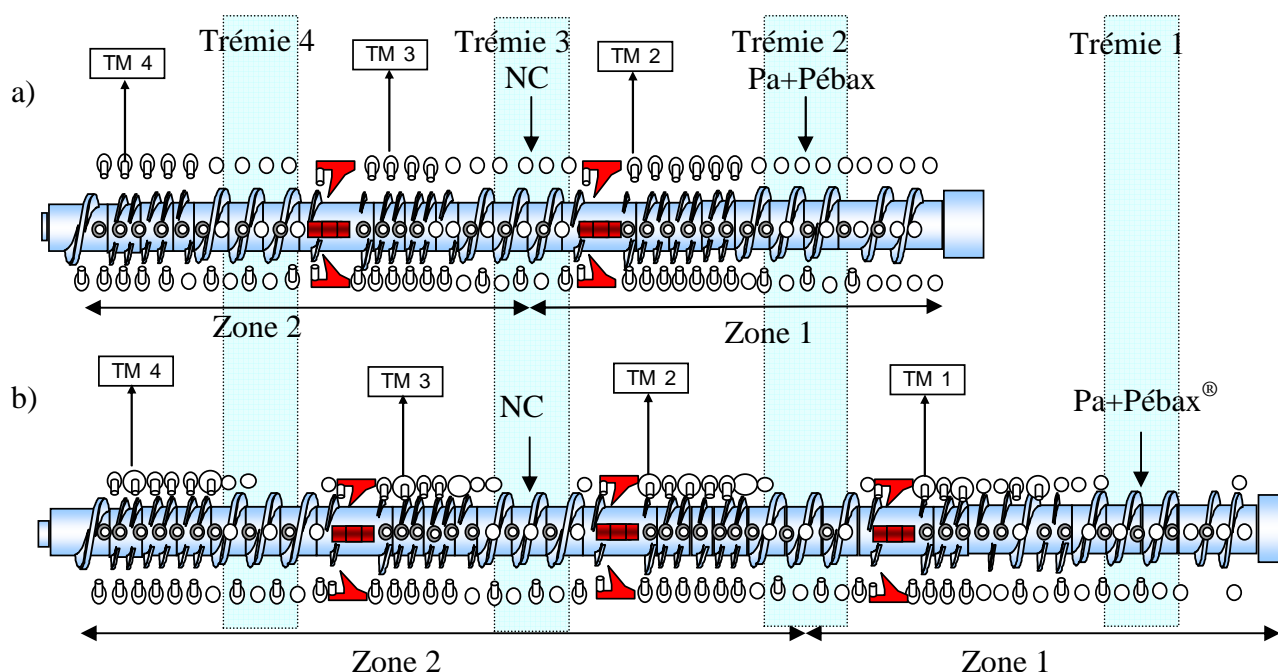


Figure 83 : Profils standards des co-malaxeurs s : a) Profil 11D b) Profil 15D

La Figure 84 présente l'évolution de la température, mesurée le long du co-malaxeur, en

fonction du taux de noir de carbone. Ces mesures sont faites à l'aide de thermocouples positionnés dans des doigts creux.

La Figure 84a présente la température au point de mesure TM2, qui correspond à la température de la matrice avant l'introduction du noir de carbone. Donc la température est indépendante du taux de charges. On constate que la température de la matrice est plus élevée dans la configuration 15D que dans la configuration 11D, l'écart est de 5°C. Ceci peut être dû au fait que, dans la configuration 15D, la matrice a parcouru une plus grande distance dans l'outil.

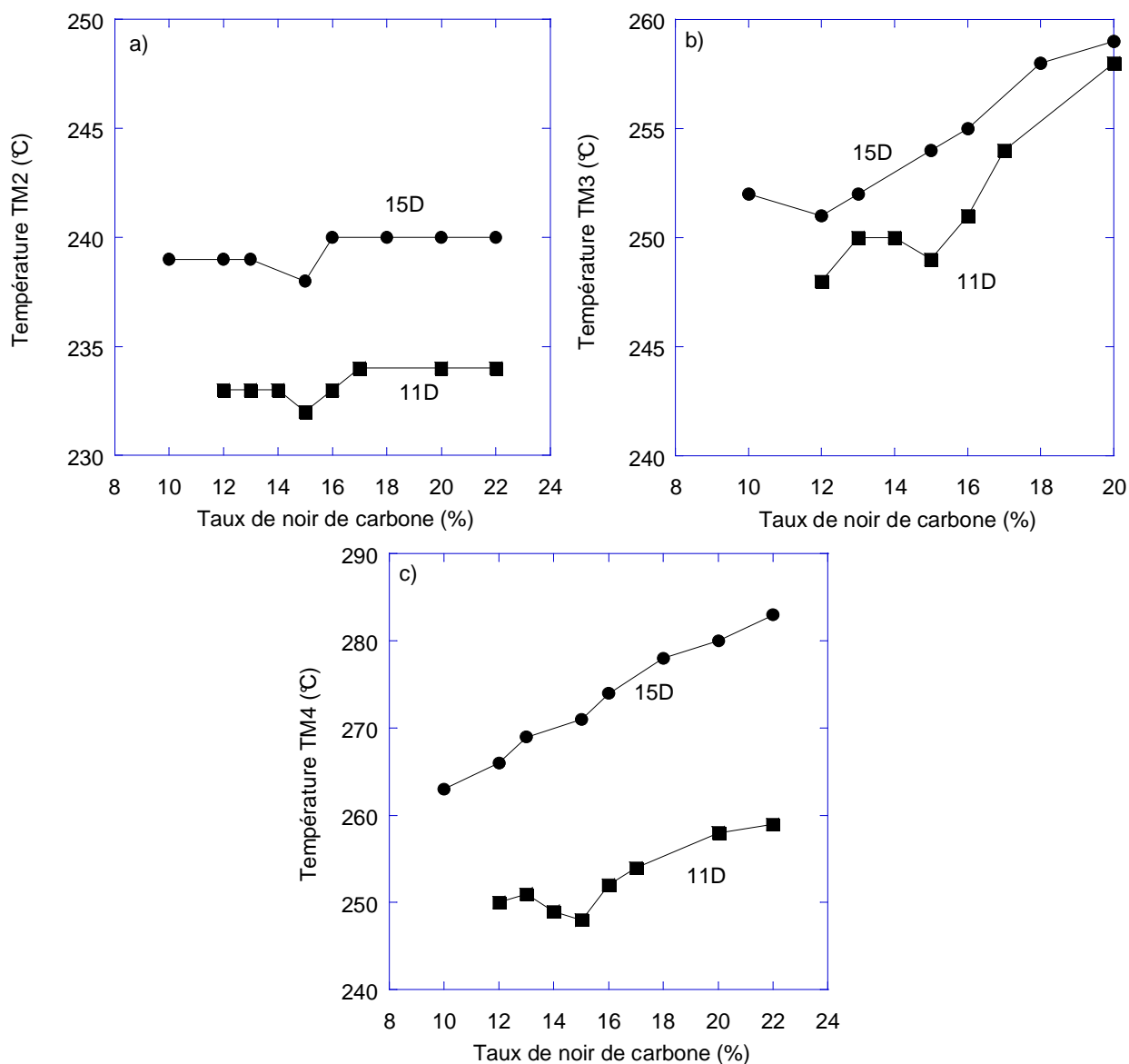


Figure 84 : Relevés de températures en fonction du taux de charges, pour les configurations 11D et 15D a) TM2 b) TM3 c) TM4. Températures de consigne de la zone 1 : 270°C, de la zone 2 : 240°C, de la vis : 230°C, 280 tr/min et 20 kg/h

La Figure 84b correspond à la température au point de mesure TM3. Dans les deux cas, le NC est introduit dans la matrice, donc la température de la matière est dépendante du taux de charges, ce

que l'on observe bien sur le graphique. En effet, dans les deux cas, la température augmente avec le taux de noir de carbone. On observe également que, pour tous les taux de charges, la température de la matière dans la configuration 15D est d'environ 3°C supérieure à la température dans la configuration 11D.

Enfin, sur la Figure 84c, la température au point TM4 augmente en fonction du taux de noir de carbone dans les deux configurations, cette augmentation est de 8°C lorsque le taux de charges augmente de 10%, dans la configuration 11D, et elle est de 18°C lorsque les charges passent de 10 à 22%, dans la configuration 15D.

La Figure 85 compare des courbes de percolation obtenues pour les deux configurations, dans les mêmes conditions de mélange (270-240-230°C, 280 tr/min et 20 kg/h). L'introduction des charges est faite dans la trémie 3. Le co-malaxeur Buss de longueur 15D permet d'obtenir une courbe de percolation décalée vers des taux de charges plus faibles. Le décalage est constant pour tous les taux de charges et il est d'environ 2%.

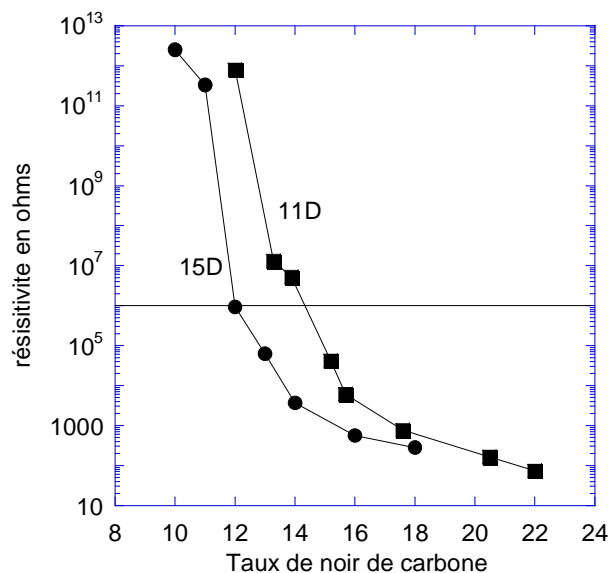


Figure 85 : Influence de la configuration du co-malaxeur sur les propriétés électriques. Paramètres des essais : 270-240-230°C, 280 tr/min et 20 kg/h. Deux configurations étudiées 11D et 15D. Noir de carbone introduit en trémie 3

A la vue de l'ensemble de ces résultats, il semble que les écarts de résistivité mesurés sont dus à la différence de la température de la matière, dans la configuration 15D. Ces résultats montrent donc qu'une température élevée, au moment de l'introduction de charges et lors du mélangeage du composite, favorise les propriétés électriques. Ces résultats sont en accord avec les tendances observées lors de l'étude avec le mélangeur interne.

3.1.2. Influence de l'extrudeuse de reprise

Le co-malaxeur Buss peut être utilisé seul (dans ce cas une filière est adaptée en sortie) ou il peut également être couplé à une extrudeuse de reprise. La Figure 86 présente l'influence du couplage de l'extrudeuse de reprise sur les propriétés électriques, dans la configuration 15D. On remarque que l'extrudeuse de reprise n'a qu'un faible effet sur les propriétés électriques.

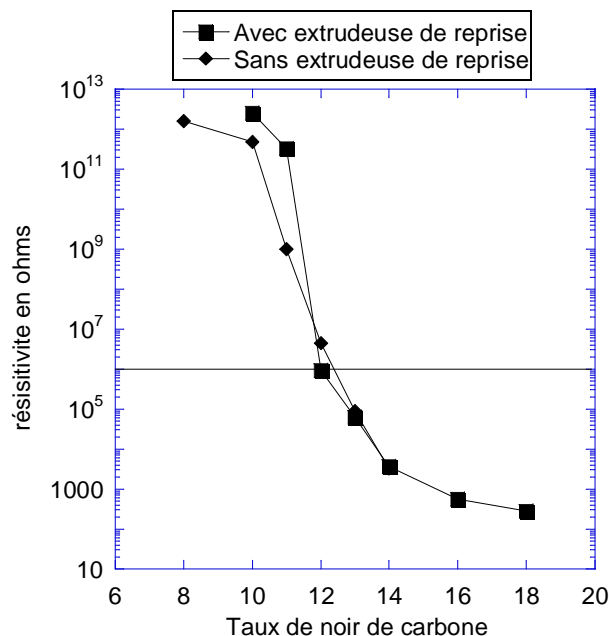


Figure 86 : Courbes de percolation – effet de l'extrudeuse de reprise sur les propriétés électriques. Conditions d'essai : 270-240-230°C, 280 tr/min, 20 kg/h

3.1.3. Bilan

Nous avons observé que la présence ou non de l'extrudeuse de reprise avait peu d'influence sur les propriétés électriques. En revanche, la configuration du co-malaxeur Buss (11D ou 15D) modifie les propriétés électriques, en modifiant la température le long de l'outil. Par conséquent, dans la suite de ce travail, nous préciserons systématiquement dans quelle configuration sont réalisés les essais.

3.2. Influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques

Cette étude est réalisée sur le co-malaxeur Buss en configuration 11D, avec l'extrudeuse de reprise couplée. Trois paramètres sont étudiés : le débit, la température de régulation et la vitesse de rotation de la vis. Nous nommerons conditions de référence le jeu de paramètres habituellement utilisé par la société Arkema pour mélanger les polymères conducteurs. Il est présenté dans le Tableau 11. La condition en température est décrite par trois valeurs, correspondant dans l'ordre à la température de la zone 1, la température de la zone 2 et la température de la vis. Les zones de température sont décrites sur la Figure 83. Pour plus de lisibilité, on décrira ce paramètre par la température de la zone 2 uniquement, car elle est la seule à être modifiée.

<i>Configuration de référence</i>		
Température en °C	Vitesse de rotation en tr/min	Débit en kg/h
270, 240, 230	280	20

Tableau 11 : Conditions de référence du mélangeage des polyamides conducteurs avec le co-malaxeur Buss

Pour étudier l'influence de ces trois paramètres sur les propriétés électriques, nous avons modifié la configuration en laissant deux paramètres constants et en faisant varier le troisième. Ensuite, pour une configuration donnée, nous avons fait varier le taux de noir de carbone et tracé la courbe de percolation.

La démarche suivie pour cette étude est donc similaire à celle sur l'influence des paramètres de mise en œuvre en mélangeur interne, pour laquelle nous avons montré que les paramètres favorables aux propriétés électriques sont une vitesse faible, un temps de séjour court et une température élevée. Bien que l'outil et les paramètres étudiés soient différents, nous nous attacherons à toujours comparer les différentes tendances obtenues dans ces deux études.

3.2.1. Influence de la température

Trois jeux de températures sont étudiés. Ils sont présentés dans le Tableau 12. On notera que l'on a uniquement fait varier la température de la zone 2, qui correspond à la zone de mélange de la matrice avec les charges. Les températures testées sont 220°C, 240°C et 270°C. La Figure 87 présente la température de la matière le long de l'outil et la Figure 88 présente les courbes de percolation.

<i>Influence de la température de consigne de la zone 2</i>		
Température en °C	Vitesse de rotation en tr/min	Débit en kg/h
270, 220 , 230	280	20
270, 240 , 230	280	20
270, 270 , 230	280	20

Tableau 12 : Valeurs de paramètres pour l'étude de l'influence de la température de consigne de la zone de chauffage n°2

La Figure 87a présente la température de la matrice avant l'introduction des charges, composée de PA/Pébax[®], pour les trois profils étudiés. Ce point de mesure (TM2) est placé dans la zone 1, à quelques centimètres de la zone 2, donc la température de consigne imposée sur la zone 2 a une influence sur la température de la matière au point TM2 (Figure 87a). En effet, pour des températures de consigne de 220, 240 et 270°C, la température de la matière est respectivement de 210, 232 et 238°C. On constate uniquement un écart de température de la matière de 6°C lorsque la température de consigne passe de 240 à 270°C.

La Figure 87b montre la température du mélange contenant le NC, au point de mesure TM3. Ce point de mesure est placé au centre de la zone de régulation n°2. On remarque que la température des mélanges dépend de la température de consigne. A 16% de NC, pour des températures de consigne de 220, 240 et 270°C, la température mesurée est respectivement 232, 249 et 262 °C. En revanche, on constate que l'évolution de la température avec le taux de charges est indépendante de la température de consigne. En effet, la température des mélanges augmente de 10°C environ lorsque le taux de charges passe de 11 à 22%, quelle que soit la température imposée.

Enfin, la Figure 87c présente l'évolution de la température au point de mesure TM4. La température augmente de 10 °C lorsque le taux de NC augmente de 11%. A ce point de mesure, les profils de température de la matière sont très proches de ceux mesurés au point précédent (TM3) bien qu'ils soient légèrement plus élevés (environ 5°C).

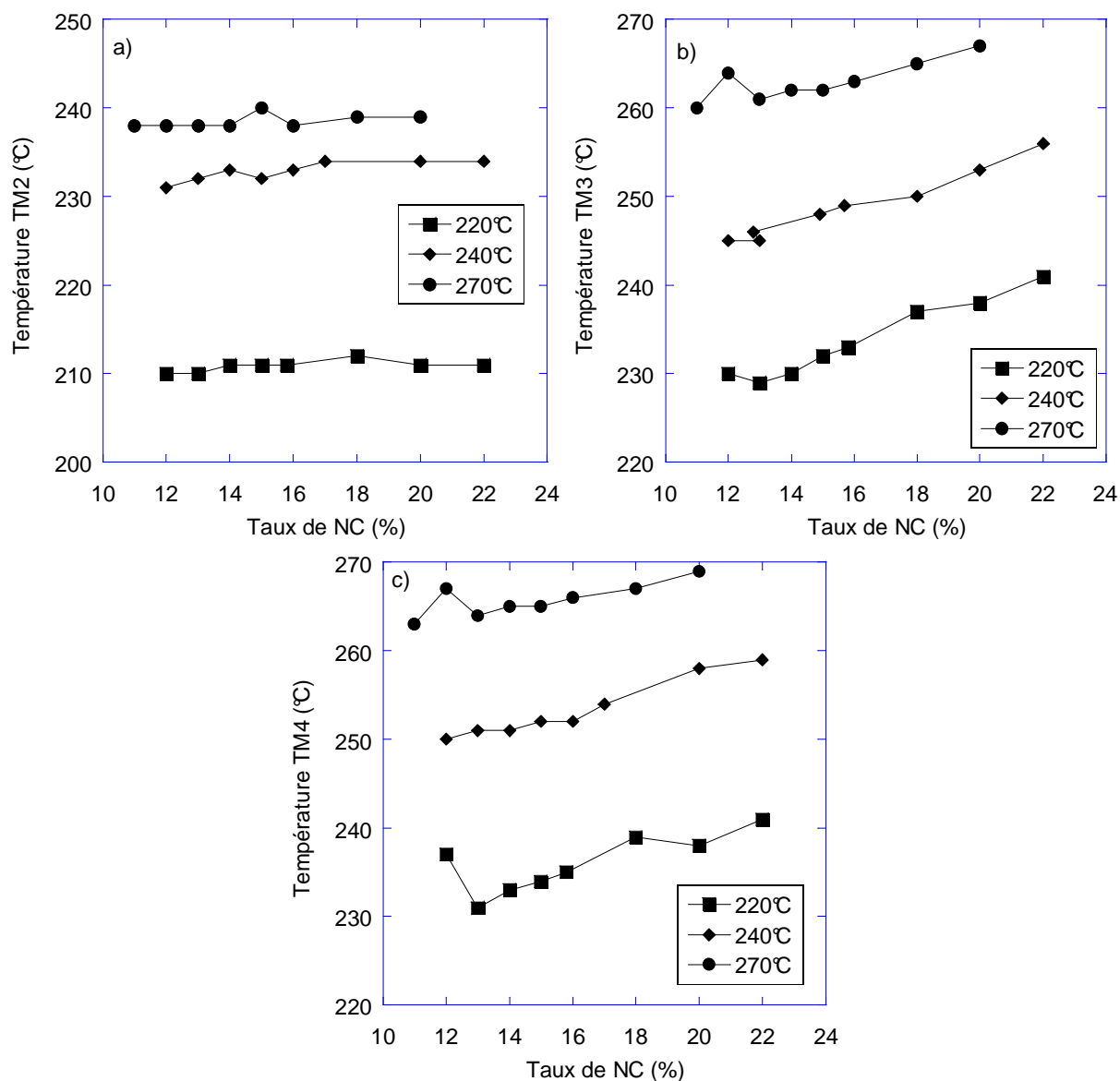


Figure 87 : Relevés de température en fonction du taux de charges. Conditions de mélange : 20 kg/h, 280 tr/min et trois températures de la zone 2 : 220, 240 et 270°C a) TM2 b) TM3 c) TM4

La Figure 88 présente les courbes de percolation obtenues pour les trois températures étudiées. Les courbes réalisées avec les produits mélangés à 240 et 270°C sont superposées. On atteint une résistivité de $10^6 \Omega$ pour un taux de charges de 14,3 %. La courbe tracée pour une température de 220°C présente de moins bonnes propriétés électriques. La résistivité de $10^6 \Omega$ est obtenue pour un taux de charges de 15 %. Il semble donc qu'une température élevée permette de favoriser les propriétés électriques des produits.

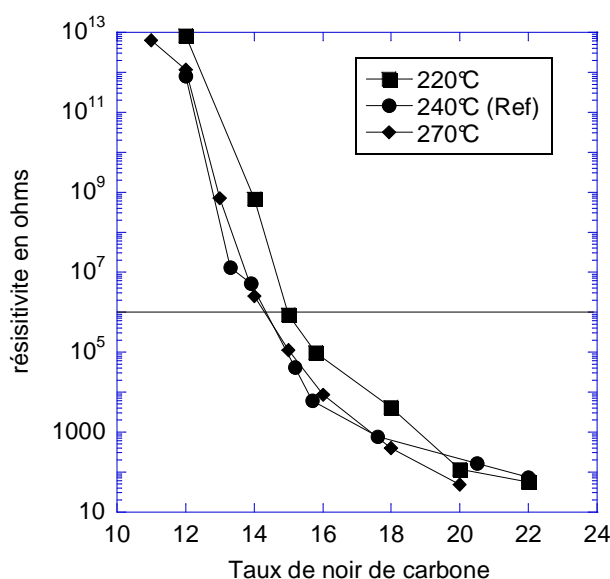


Figure 88 : Influence de la température sur la courbe de percolation. Paramètres des essais : 280 tr/min, 20 kg/h et trois températures : 270°C, 220°C, 230°C ; 270°C, 240°C, 230°C ; 270°C, 270°C, 230°C

Cette étude a permis de montrer qu'une température de régulation élevée permet de diminuer la résistivité des polymères conducteurs. Cette conclusion est en accord avec les résultats obtenus lors des études précédentes, faites à l'aide du co-malaxeur, ainsi que celles réalisées avec le mélangeur interne. On sait qu'une augmentation de la température engendre une diminution de la contrainte, on peut donc en conclure qu'une température faible (ou une contrainte élevée) est défavorable aux propriétés électriques.

3.2.2. Influence du débit

Trois débits sont étudiés : 20, 25 et 30 kg/h. Les paramètres du procédé sont présentés dans le Tableau 13. Les relevés de la température de la matière, le long du fourreau, sont représentés sur les graphiques de la Figure 89 et les courbes de percolation sont présentées sur la Figure 90.

<i>Influence du débit</i>		
Température en °C	Vitesse de rotation en tr/min	Débit en kg/h
270, 240, 230	280	20
270, 240, 230	280	25
270, 240, 230	280	30

Tableau 13 : Valeurs des paramètres pour l'étude de l'influence du débit

La température de la matrice, mesurée par le thermocouple TM2, est représentée sur la Figure 89a. Cette mesure correspond à la température de la matrice non chargée, donc elle ne dépend pas de la formulation. Cependant, on remarque une légère hausse des températures (1 à 2 degrés), pour les taux de noir de carbone faibles. Ceci peut être dû au fait que, lors des premiers essais (% NC < 16%),

la température évolue car le système n'était pas encore stabilisé.

La Figure 89b présente les profils de température au point de relevé TM3, après l'introduction des charges. Pour les trois débits étudiés, on constate une augmentation de la température de 10°C lorsque le taux de charges augmente de 11%. De plus, on remarque que plus le débit est élevé, plus la température est faible : pour une augmentation du débit de 10 kg/h, la température baisse de 4°C.

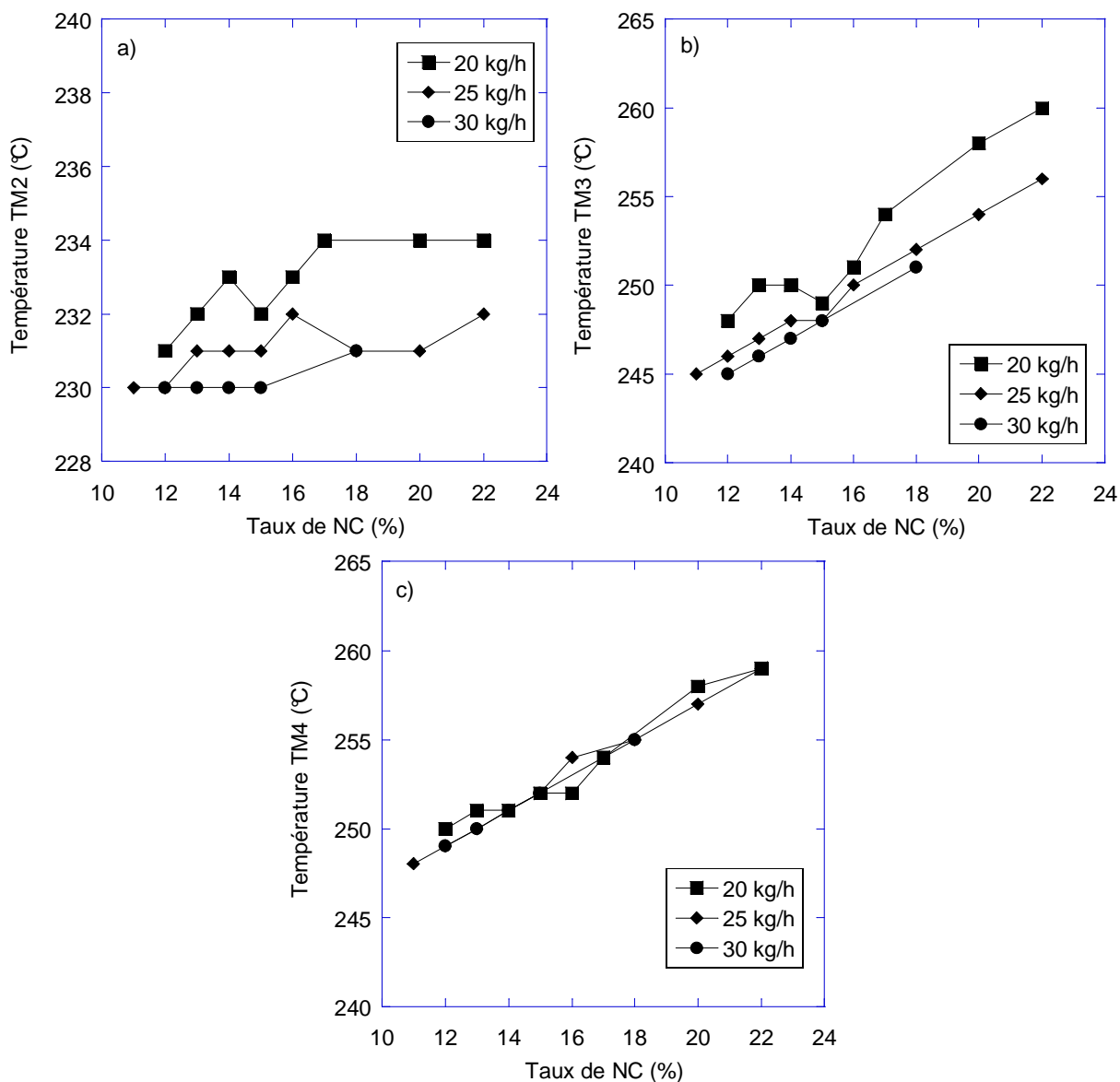


Figure 89 : Relevés de températures en fonction du taux de charges. Conditions de mélange : 240°C, 280 tr/min et trois débits : 20, 25 et 30 kg/h a) TM2 b) TM3 c) TM4

Enfin, la Figure 89c présente la température du mélange près de la filière, au point de mesure TM4. On peut voir que, pour les trois débits, les profils de températures sont superposés. De plus, la température augmente avec le taux de charges et l'avancée de la matière dans le co-malaxeur conduit à une température finale du mélange qui est indépendante du débit.

Au regard des ces résultats et des conclusions précédentes, les faibles débits conduisant à des profils de température plus chauds, on pourrait donc prévoir qu'ils permettront d'obtenir de meilleures propriétés électriques.

La Figure 90 présente les courbes de percolation pour les trois débits étudiés. On constate que les courbes de percolation réalisées à 25 et 30 kg/h sont superposées. Dans ces deux conditions, on atteint une résistivité de $10^6 \Omega$ pour un taux de charges de 13%. Pour un débit de 20 kg/h, la courbe de percolation est décalée vers des résistivités plus importantes : on atteint une résistivité de $10^6 \Omega$ pour un taux de charges de 15%. Donc, les produits sont moins conducteurs, pour un même taux de noir de carbone, lorsque le débit est faible et la température plus élevée. Cette conclusion semble opposée à ce que nous avons pu observer jusque là, mais les écarts observés pour les différents débits sont faibles (inférieurs à 5°C). On se demande alors si un autre paramètre que la température pourrait influencer la formation d'un réseau de charges conducteur.

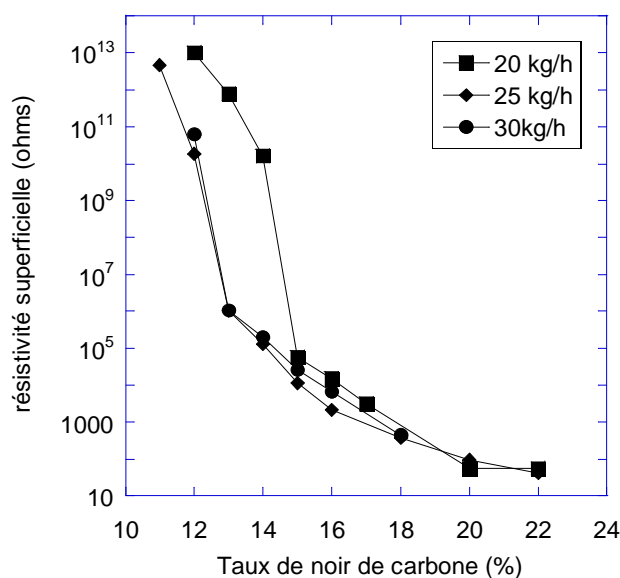


Figure 90 : Influence du débit sur la courbe de percolation. Paramètres des essais : 240°C, 280 tr/min et trois débits : 20, 25 et 30 kg/h

Lors de l'étude précédente, réalisée en mélangeur interne, nous avons montré que les paramètres favorables aux propriétés électriques sont une température élevée (dans ce cas, cette conclusion ne correspond pas), un taux de cisaillement faible et un temps de mélange faible.

Selon Buss AG, dans un co-malaxeur, le taux de cisaillement est uniquement dépendant de la vitesse de rotation de la vis et de l'entrefer entre les doigts de malaxage et les filets de la vis. Donc, une modification du débit n'a pas d'effet sur le taux de cisaillement. Le paramètre prépondérant semble donc être le temps de séjour de la matière dans l'outil. Lyu et White (1998) et Shon et al. (1999) ont étudié l'influence du débit sur le temps de séjour de polymères, chargés de copeaux d'aluminium, dans un co-malaxeur Buss. L'étude a consisté à faire varier le débit, puis à faire des

prélèvements successifs du mélange en sortie. Les échantillons prélevés ont été calcinés pour pouvoir peser la masse de copeaux restants. Cette étude a montré que, pour un co-malaxeur Buss, l'augmentation du débit diminue le temps de séjour. Donc, nos résultats semblent montrer qu'un temps de séjour court conduit à de meilleures propriétés électriques.

L'étude sur l'influence du débit montre qu'un temps de séjour long est défavorable à la formation d'une structure conductrice. Ceci est en accord avec ce que l'on avait observé précédemment, bien que les outils et les paramètres soient différents. Il semble également que le temps de séjour soit un paramètre prépondérant par rapport à la température, lorsque l'écart entre les profils de température est inférieur à 5°C.

On peut donc en conclure qu'un débit élevé (ici 25 et 30 kg/h) est favorable aux propriétés électriques. Cependant, la condition comportant un débit de 25 kg/h est préférable car un débit trop élevé peut entraîner une remontée du noir de carbone dans la trémie.

3.2.3. Influence de la vitesse de rotation de la vis

Trois vitesses de mélanges sont étudiées : 200, 240 et 280 tr/min, les paramètres du procédé sont présentés dans le Tableau 14. La Figure 91 présente l'évolution de la température de la matière le long du co-malaxeur et la Figure 92 montre celle des courbes de percolation, pour les trois vitesses étudiées.

<i>Influence de la vitesse de rotation de la vis</i>		
Température en °C	Vitesse de rotation en tr/min	Débit en kg/h
270, 240, 230	200	20
270, 240, 230	240	20
270, 240, 230	280	20

Tableau 14 : Valeurs de paramètres pour l'étude de l'influence de la température

La Figure 91a présente la température de la matrice seule, pour les trois vitesses de rotation de la vis. On remarque que, comme attendu, la température est indépendante du taux de charges. Cependant, pour les taux faibles, les températures sont instables, ce qui peut être dû au fait que le temps de stabilisation avant ces essais a été insuffisant. En revanche, pour les taux élevés, les tendances sont claires, une vitesse élevée conduit à une température plus élevée.

La Figure 91b représente l'évolution de la température au point de mesure TM3. Pour les trois conditions, les profils de température suivent la même évolution, à savoir que la température augmente de 10°C lorsque le taux de charges passe de 12 à 22%. De plus, une augmentation de la vitesse de rotation de la vis de 40 tr/min engendre une augmentation de la température de la matière d'environ 4°C. On observe les mêmes tendances sur la Figure 91c, qui montre les mesures de

température au point TM4.

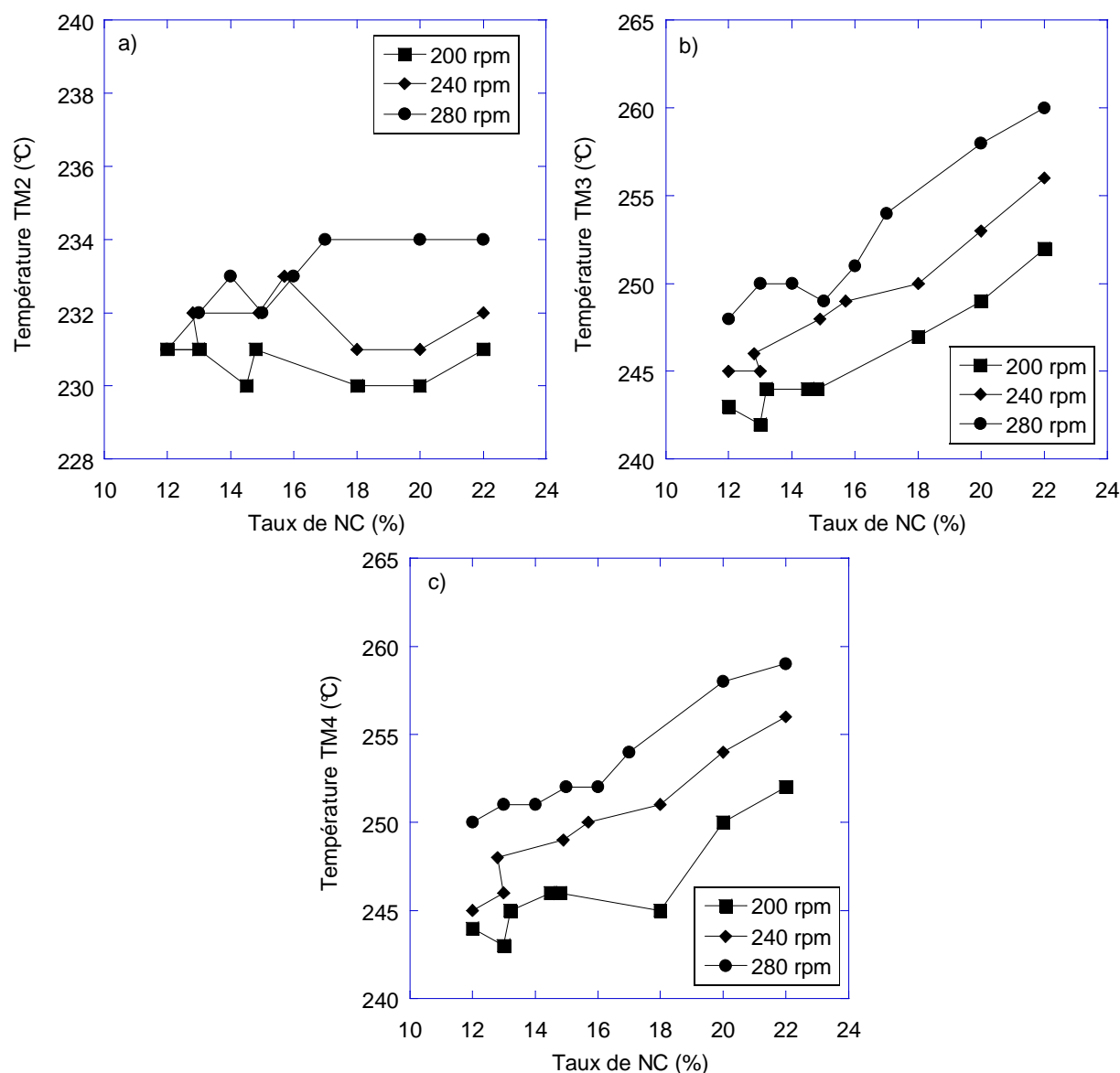


Figure 91 : Relevés de température en fonction du taux de charges. Conditions de mélange : 240°C, 20kg/h et trois vitesses : 200, 240 et 280 tr/min a) TM2 b) TM3 c) TM4

La Figure 92 présente les courbes de percolation pour les trois vitesses de rotation de la vis. On constate que les courbes de percolation sont quasiment superposées pour les trois vitesses étudiées, la vitesse ne semble donc pas avoir d'influence sur les propriétés électriques, dans la gamme étudiée.

Ceci montre, à nouveau, qu'une température élevée (due à une vitesse de rotation plus importante) ne conduit pas systématiquement à de meilleures propriétés électriques. On peut alors se demander l'effet de ce paramètre sur le temps de séjour dans l'outil ou le taux de cisaillement. En ce qui concerne le temps de séjour, Lyu et White (1998) et Shon et al. (1999) ont montré qu'une augmentation de la vitesse, à débit constant, n'a pas d'influence sur le temps de séjour de la matière dans le co-malaxeur. En revanche, il est connu [Brito (2006)] qu'une augmentation de la vitesse

entraîne une hausse du taux de cisaillement. Ce phénomène pourrait également avoir une influence sur la formation d'un réseau conducteur. En fait, l'augmentation de la vitesse conduit à deux phénomènes contradictoires pour la formation d'un réseau conducteur. En effet, une augmentation de la vitesse engendre une augmentation de la température de la matière (ce qui est favorable), mais aussi une augmentation du taux de cisaillement (qui est en revanche défavorable). Il est possible que ces deux phénomènes se compensent, ce qui limite leurs effets.

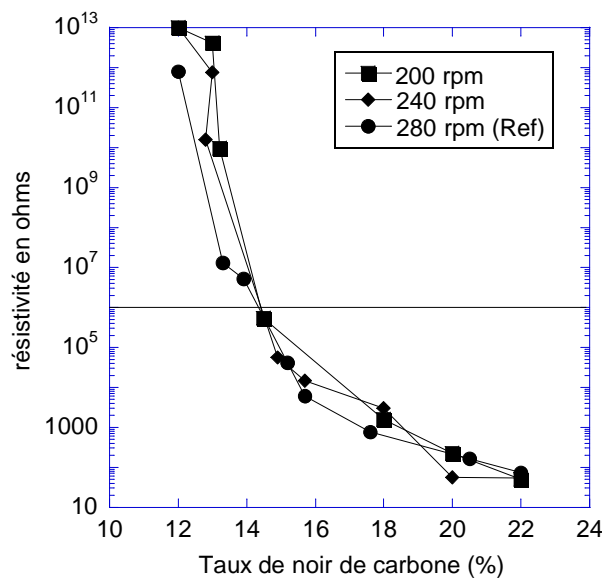


Figure 92 : Influence de la vitesse de rotation de la vis sur la courbe de percolation. Paramètres des essais : 240°C, 20 kg/h et trois vitesses : 200, 240 et 280 tr/min.

Cette étude montre qu'une augmentation de la vitesse conduit à deux phénomènes opposés, à savoir une augmentation de la température, qui est favorable aux propriétés électrique, et une augmentation du taux de cisaillement, ce qui est, en revanche, défavorable à la résistivité. Cependant, dans la gamme de vitesse étudiée, il semble que ces paramètres se compensent car la vitesse de rotation de la vis n'a pas d'influence sur les propriétés électriques.

3.2.4. Bilan et discussion

Dans cette étude, trois paramètres ont été étudiés : la température, le débit et la vitesse de rotation de la vis. Ces trois paramètres conduisent à des modifications de la température de la matrice, du temps de séjour de la matière dans l'outil et du taux de cisaillement. Leurs effets sont résumés dans le Tableau 15.

	<i>Temps de séjour</i>	<i>Taux de cisaillement</i>	<i>Température</i>	<i>Propriétés électriques</i>
<i>Effet température</i>	<i>non</i>	<i>non</i>	<i>Oui : $\uparrow T_R : T_m \uparrow$</i>	<i>$\uparrow T_R : \downarrow \rho$</i>
<i>Effet débit</i>	<i>Oui : $\uparrow Q : t \downarrow$</i>	<i>non</i>	<i>Oui : $\uparrow Q : T_m \downarrow$</i>	<i>$\uparrow Q : \downarrow \rho$</i>
<i>Effet vitesse</i>	<i>non</i>	<i>Oui : $\uparrow N : \dot{\gamma} \uparrow$</i>	<i>Oui : $\uparrow N : T_m \uparrow$</i>	<i>$\uparrow N : \rho \approx$</i>

Tableau 15 : Effet des paramètres procédé du co-malaxeur Buss sur la température, le temps de séjour, le taux de cisaillement et les propriétés électriques. T_R : Température de régulation T_m Température de la matière

L'étude sur l'influence de la température de régulation engendre uniquement des modifications sur la température de la matière. Le temps de séjour et le taux de cisaillement sont constants. On constate que les propriétés électriques sont favorisées par une température élevée.

Une augmentation du débit entraîne une diminution du temps de séjour et une diminution de la température. Ces deux phénomènes ont des effets opposés sur les propriétés électriques : un temps de séjour court est favorable alors qu'une température basse ne l'est pas. Au final, on observe une baisse de la résistivité avec une hausse du débit donc le temps de séjour est le paramètre prépondérant, dans la gamme de débit étudiée.

Puis, nous avons étudié l'influence de la vitesse. Son augmentation entraîne une augmentation de la température et du taux de cisaillement. Une fois encore, ces deux effets s'opposent. En revanche, on ne constate d'effet de la vitesse sur les propriétés électriques dans la gamme de vitesse étudiée.

On va maintenant comparer l'influence de l'ensemble de ces conditions de mise en œuvre sur les propriétés électriques. Les résultats sont présentés sur la Figure 93. On remarque que l'on atteint une résistivité égale à $10^6 \Omega$, pour des taux de noir de carbone variant de 12 à 15 %, en fonction des conditions de mise en œuvre. Cependant, les paramètres de mise en œuvre ont un effet modéré sur les propriétés électriques. Ceci est peut être dû au fait que les gammes étudiées sont assez étroites.

La condition la plus défavorable est celle comportant une température faible, soit 220°C, 280 tr/min et 20 kg/h. Les conditions les plus favorables sont les conditions de hauts débits : 240°C, 280 tr/min, 25 kg/h et 240°C, 280 tr/min, 30kg/h. Toutes les autres conditions (la condition de référence et les conditions en vitesse : 240°C, 200 tr/min, 20 kg/h et 240°C, 240 tr/min, 20 kg/h) donnent des propriétés électriques médianes et quasiment équivalentes.

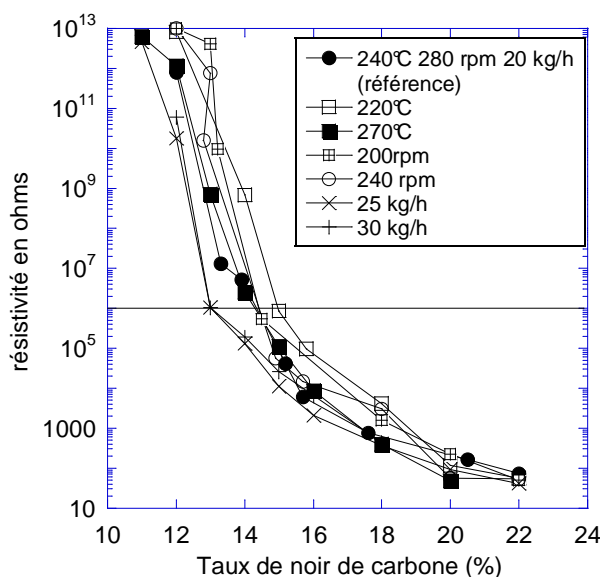


Figure 93 : Influence du débit, de la vitesse et de la température sur les propriétés électriques de polyamides conducteurs.

On peut donc conclure que le temps de séjour est le paramètre prédominant permettant d'obtenir les meilleures propriétés électriques. Dans cette étude, l'effet de la vitesse n'est pas visible. Enfin, une température élevée permet également d'améliorer les propriétés électriques.

Ceci semble donc confirmer que la formation d'un réseau conducteur nécessite un temps de séjour court et une température élevée. Ces tendances sont totalement en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude en mélangeur interne. On peut donc conclure que le jeu de paramètres qui favorisera les propriétés électriques comprend un débit élevé (25 kg/h), une température haute (270°C en zone 2) et une vitesse faible ou médium (240 tr/min) car il n'est pas possible de mélanger à haut débit et trop faible vitesse.

3.3. Influence de la position de la trémie d'introduction

Les essais sont réalisés avec le co-malaxeur Buss de configuration 15D, sans extrudeuse de reprise. Le profil de vis utilisé est le profil standard décrit au paragraphe 1.2.2.2. Afin de faciliter la lecture, nous présentons à nouveau un schéma de ce profil à la Figure 94.

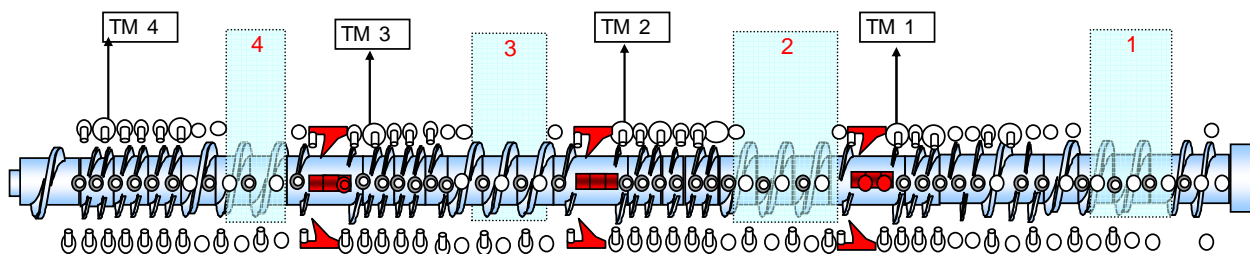


Figure 94 : Profil standard (Profil 1) du co-malaxeur Buss en configuration 15D.

Nous allons étudier l'influence de la position de la trémie d'introduction. L'étude est réalisée avec des conditions de mélange fixées (270-240-230°C, 280 tr/min et 20 kg/h). Le noir de carbone est introduit soit dans la trémie 2 soit dans la trémie 3. Dans un premier temps, nous étudierons les profils de température des mélanges, puis nous comparerons les propriétés électriques obtenues.

3.3.1. Influence sur la température de la matière le long de l'outil

Les graphiques suivants présentent l'évolution de la température de la matière, en fonction du taux de noir de carbone, lors du mélange des produits avec le profil standard. La Figure 95a représente l'évolution de la température lors de l'introduction des charges dans la trémie 2 et la Figure 95b celle relative à l'insertion du noir de carbone dans la trémie 3.

On constate que la température du mélange augmente avec son avancée le long de l'outil. De plus, on remarque qu'une fois les charges introduites (TM3 sur la Figure 95a et TM2 sur la Figure 95b), la température est dépendante du taux de NC. Cette tendance s'accroît avec l'avancée de la matière le long de l'outil. Nous allons étudier plus en détails ces évolutions sur les graphiques de la Figure 96.

La Figure 96a présente la température au point de mesure TM1. Elle doit être indépendante du taux de charges puisqu'elle correspond à la température de la matrice PA/Pébax®. C'est bien ce que l'on observe sur ce premier graphique. La matrice est à une température constante de 215°C pour les deux configurations étudiées.

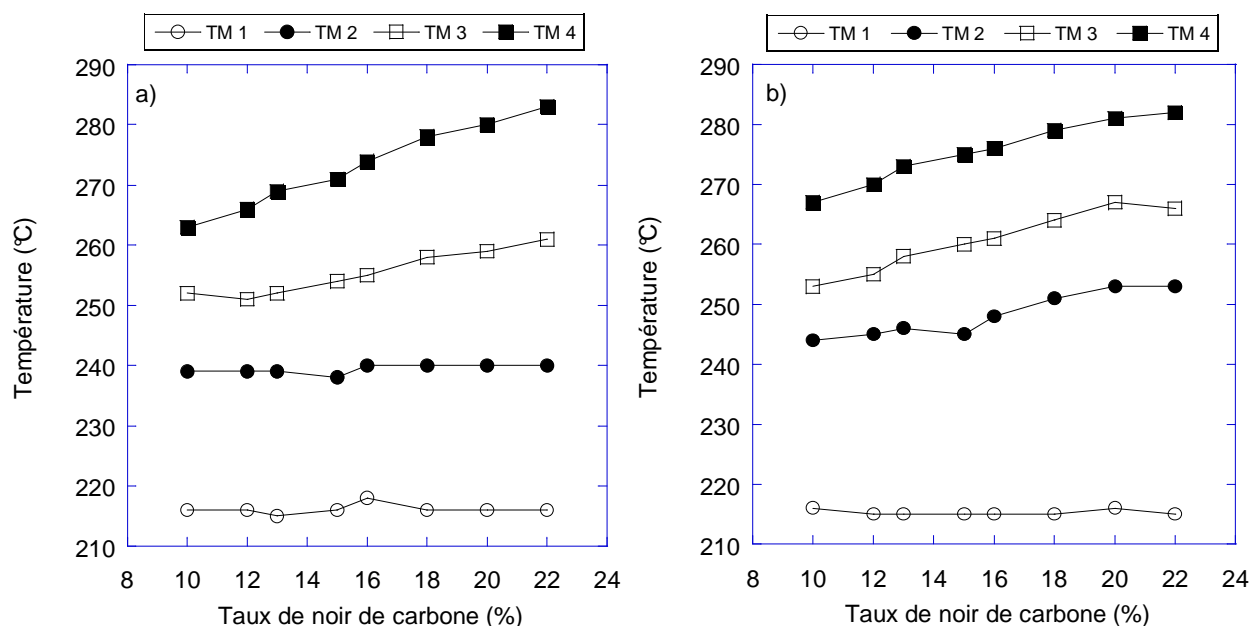


Figure 95 : Valeurs des températures de la matière en fonction du taux de noir de carbone pour le profil 1. a) Introduction des charges en trémie 3 b) Introduction des charges en trémie 2

La Figure 96b montre les profils de température pour le thermocouple TM2, qui est placé entre les trémies 2 et 3. Lors de l'introduction du NC dans la trémie 3, cette mesure nous indique donc l'influence du taux de charge sur l'échauffement de la matrice seule. On constate qu'elle est constante, quelle que soit la formulation, et sa valeur est de 240°C en moyenne. Donc, le passage de la matière dans la bague et le bloc de mélange provoque une augmentation de la température d'environ 25°C. Dans le cas où le noir est introduit dans la trémie 2, comme attendu, la température augmente avec le taux de NC et on remarque que cet effet est très prononcé pour les taux supérieurs à 16%. En effet, la température évolue de 245 à 255°C lorsque le taux de noir varie de 10 à 22%. L'introduction du noir entraîne donc une augmentation de température de 5 à 10°C, en fonction du taux de charges, en plus de l'échauffement de la matrice seule. Le noir de carbone sera donc mélangé dans une matrice ayant une température plus élevée lorsqu'il sera introduit dans la trémie 3 plutôt que dans la trémie 2.

La Figure 96c correspond à la température au point TM3. Dans les deux cas, le noir est introduit dans la matrice, donc la température est fonction du taux de charges, ce que l'on observe bien sur ce graphique, avec des courbes d'allure similaire. Pour tous les taux de charges, on observe un écart de températures d'environ 5°C entre les deux courbes. Dans le cas de l'insertion des charges dans la trémie 3, la température augmente de 252 à 261°C (écart de 9°C) lorsque la quantité de charges passe de 10 à 22%. Dans la seconde configuration, la température évolue de 253 à 266 °C (écart de 13°C) pour la même gamme de taux de NC.

Enfin, sur la Figure 96d, les deux courbes ont, à nouveau, des allures similaires mais leur écart de température a diminué par rapport à celui constaté sur le graphique précédent et cet écart se réduit encore avec le taux de charges. En effet, pour l'introduction des charges dans la trémie 2, la

température passe de 266°C à 282°C pour les teneurs de NC étudiées. Pour l'introduction dans la trémie 3, la température varie de 263 à 283°C.

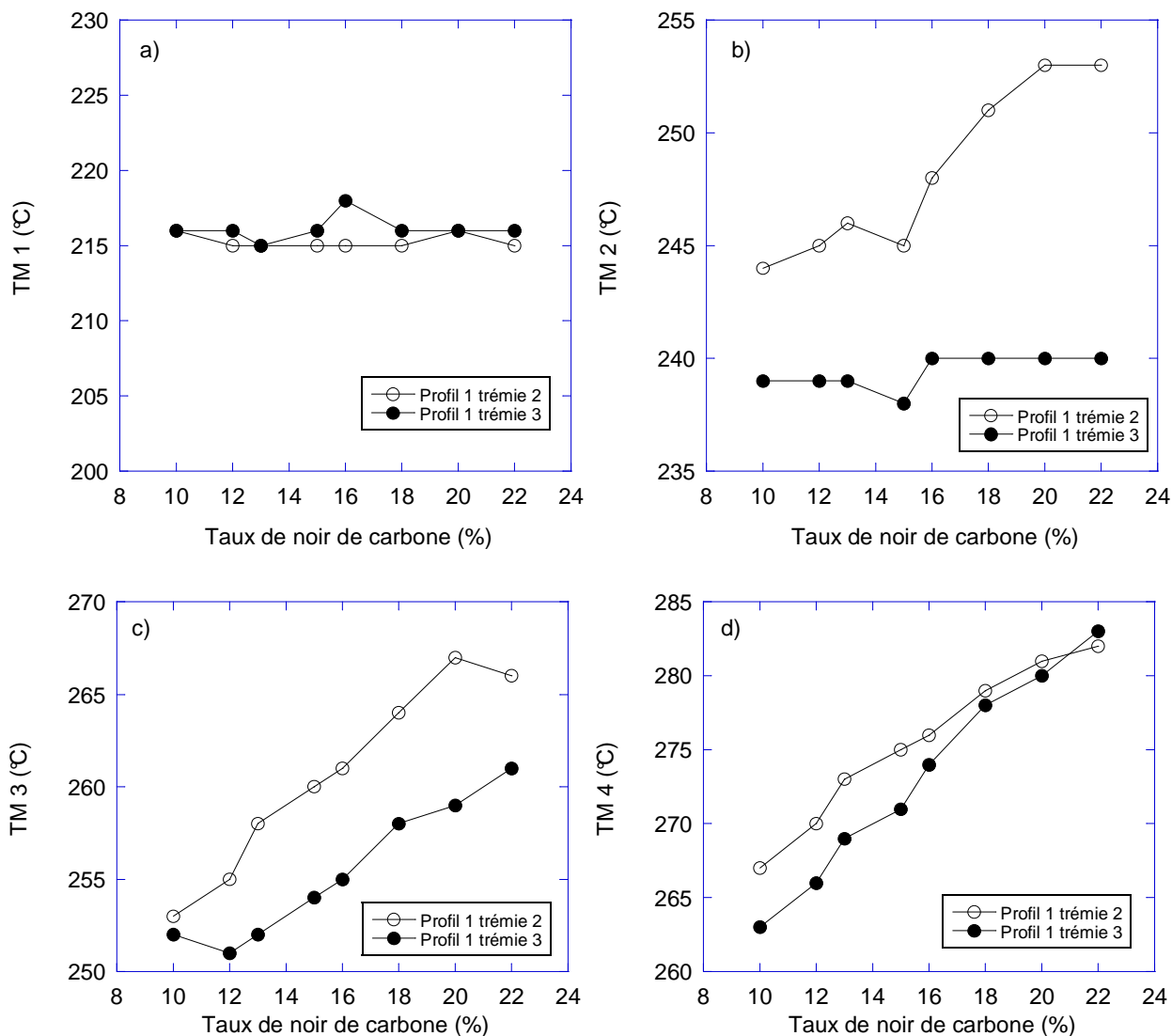


Figure 96 : Evolution de la température en fonction du taux de charges aux points de relevés a) TM1 b) TM2, c) TM3 et d) TM4

Cette étude montre que la position de la trémie d'introduction du NC a une influence sur le profil de températures de la matière le long de l'outil et, plus particulièrement, sur la température de la matrice au moment de l'insertion des charges dans le co-malaxeur. De plus, la position de la trémie a également une influence sur le nombre de zones de mélanges traversées par la matière chargée.

3.3.2. Influence sur les propriétés électriques

Les granulés sont introduits dans la trémie 1. Le noir de carbone est introduit dans la trémie 2 ou la trémie 3. Nous avons tracé les courbes de percolation correspondant à ces deux modes d'introduction. Elles sont représentées sur la Figure 97.

La Figure 97 montre l'évolution de la résistivité en fonction du taux de charges, suivant la position de la trémie d'introduction du noir de carbone. On remarque que pour des taux de charges inférieurs à 16%, l'introduction en trémie 3 permet d'obtenir des produits ayant une résistivité plus faible. On atteint une résistivité de $10^6 \Omega$ pour un produit chargé avec 12%, dans le cas de l'introduction en trémie 3, alors qu'il est nécessaire de mettre 15% de charges pour atteindre le même niveau de résistivité, dans le cas d'une insertion dans la trémie 2.

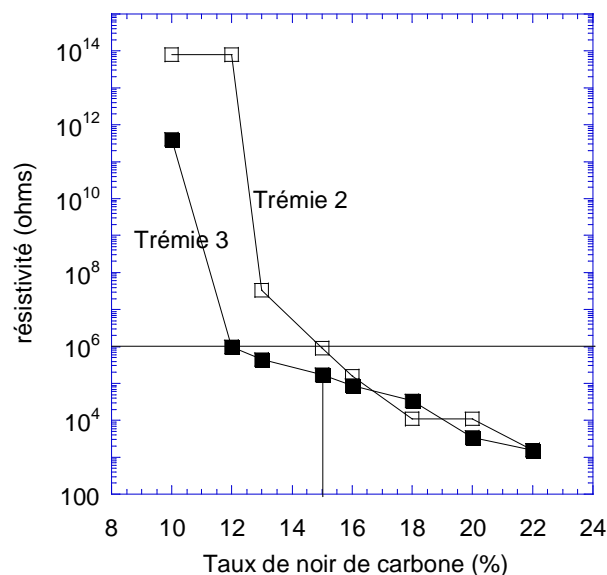


Figure 97 : Influence de la trémie d'introduction du noir de carbone sur les courbes de percolation (Configuration 15D – Profil standard)

Cette étude montre que l'introduction du noir de carbone dans la trémie 3 permet d'améliorer les propriétés électriques des mélanges pour les taux de NC inférieurs à 16%. A ce niveau de l'étude, les facteurs pouvant expliquer ces différences sont :

- *la température de la matrice au moment de l'introduction des charges*
- *le nombre et la nature des éléments de vis traversés par le mélange chargé de noir de carbone.*

Nous allons donc, dans la suite de ce travail, étudier l'influence des différents éléments de mélange sur le profil de température et la résistivité superficielle.

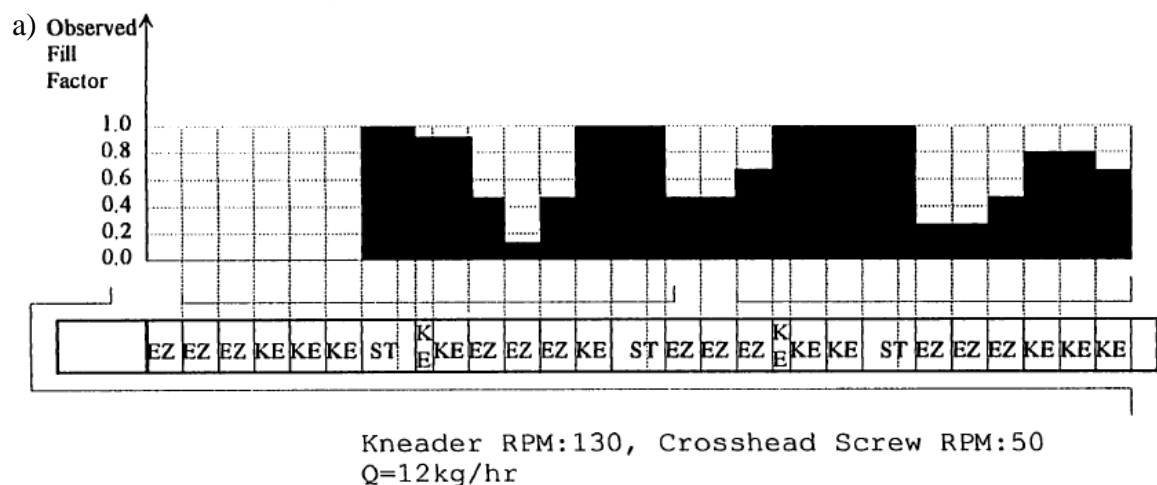
3.4. Influence du profil de la vis sur les propriétés électriques

Cette étude a été réalisée sur un co-malaxeur Buss de configuration 15D, l'extrudeuse de reprise étant découplée du co-malaxeur. Ce travail fait suite à une étude préliminaire, réalisée dans le cadre du stage de Brito [Brito (2006)], qui avait pour but de dégager les premières tendances de l'influence du profil sur la résistivité, car ce sujet est peu traité dans la littérature. A partir de ces premiers résultats, nous avons ensuite déterminé les profils à étudier.

3.4.1. Etudes préliminaires

Ce travail a consisté à faire une exploration sur l'influence des profils sur les propriétés électriques. Il a permis de dégager un point important, à savoir qu'il semble qu'il faille limiter les zones générant des fort taux de cisaillement, telles que les bagues ou les zones de mélange. A partir de ces résultats, nous avons établi de nouveaux profils afin de mieux comprendre leur rôle. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur une étude traitant du taux de remplissage du co-malaxeur Buss en fonction du profil [Lyu et al. (1998)] afin d'éviter des remontées de matière dans les trémies, ou de trop importantes pressions au niveau de la filière. Les résultats sont présentés sur la Figure 98.

La Figure 98a présente la configuration étudiée par Lyu et al. (1998). Cette configuration est très proche du profil standard 15D utilisé pour ce travail (Figure 98b). On remarque que toutes les bagues sont remplies, quelle que soit leur position. En ce qui concerne les éléments précédents la bague, si ce sont des éléments de mélanges ils sont totalement remplis. En revanche, les éléments de transport ne sont remplis qu'à moitié ou aux deux tiers. En aval des bagues et sous les trémies, ce sont systématiquement des éléments de transport qui sont placés. Ils permettent d'éviter toute remontée de matière dans les trémies. En sortie, entre la dernière bague et la filière, la configuration choisie est identique à celle étudiée.



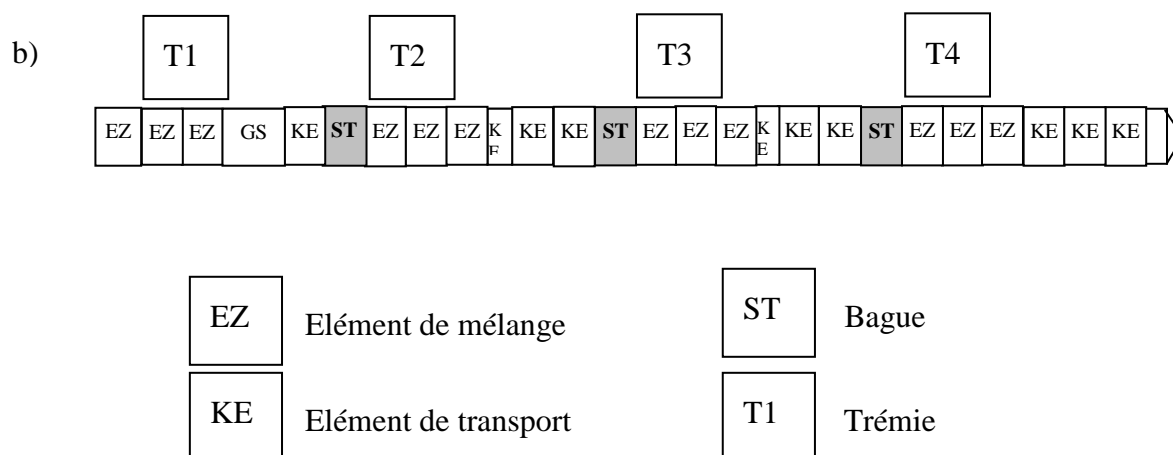


Figure 98 : a) Taux de remplissage en fonction du profil du co-malaxeur Buss [Lyu et al. (1998), b) configuration du co-malaxeur Buss 15D

A partir de l'ensemble de ces données, nous avons établi de nouveaux profils afin de mieux comprendre le rôle des différents éléments sur la dispersion du noir de carbone.

3.4.2. Les profils étudiés

Notre objectif est d'observer les effets de la bague et des éléments de mélanges, en limitant les blocs générant de forts cisaillements et tout en conservant la température de la matrice constante lors de l'introduction du NC.

La Figure 99 présente à nouveau le profil standard, appelé profil n°1, pour aider à la lecture et à la compréhension. Les modifications de profil sont réalisées uniquement sur la zone dans laquelle sera mélangé le noir de carbone, c'est-à-dire dans la zone située entre la bague n°2 et la filière. Les charges seront introduites dans la trémie 3. L'un des problèmes rencontrés, lors des choix des nouveaux profils, est que le profil standard contient des demi-éléments de mélange, alors que nous ne possédons pas de demi-éléments de transport pour les remplacer, si besoin.

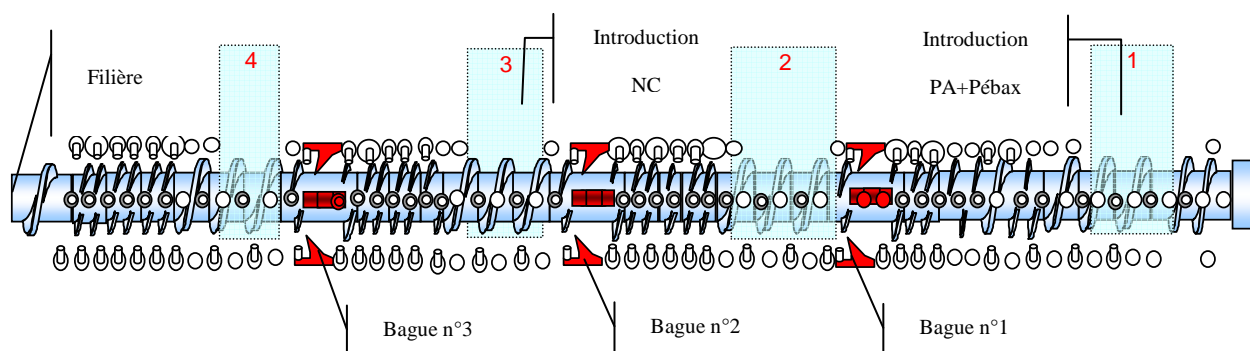


Figure 99 : Profil n°1 (standard) du co-malaxeur Buss en configuration 15D

La Figure 99 présente le profil standard ou profil 1. La Figure 100 présente le profil n°2 pour lequel la bague n°3 est supprimée. Sa longueur représente l'équivalent d'un élément et demi. Nous avons donc choisi de retirer le demi élément de mélange pour remplacer le tout par deux éléments de transport. En résumé, on remplace la bague plus un demi-élément de mélange par deux éléments de transport.

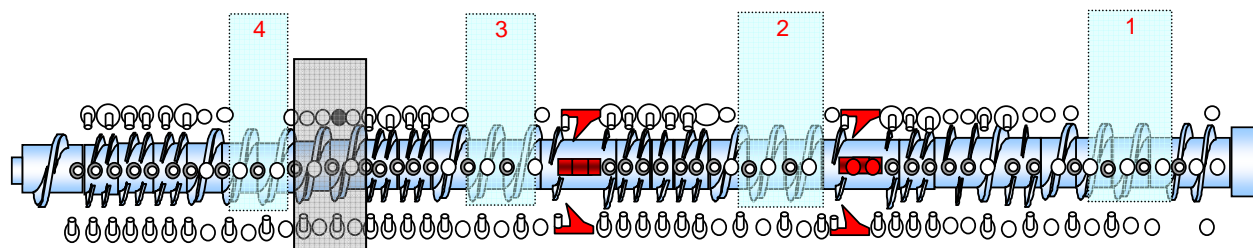


Figure 100 : Profil n°2 : remplacement de la bague n°3 et ½ élément de mélange par 3 éléments de transports

La Figure 101 représente le profil n°3. La modification est effectuée sur les éléments de mélange placés avant la bague n°3. On remplace deux éléments et demi de mélange, par deux éléments de transport et un demi élément de mélange. Afin de limiter l'effet de ce demi élément de mélange, nous le plaçons à la sortie de la bague n°2, après avoir vérifié qu'il ne serait pas placé sous la trémie.

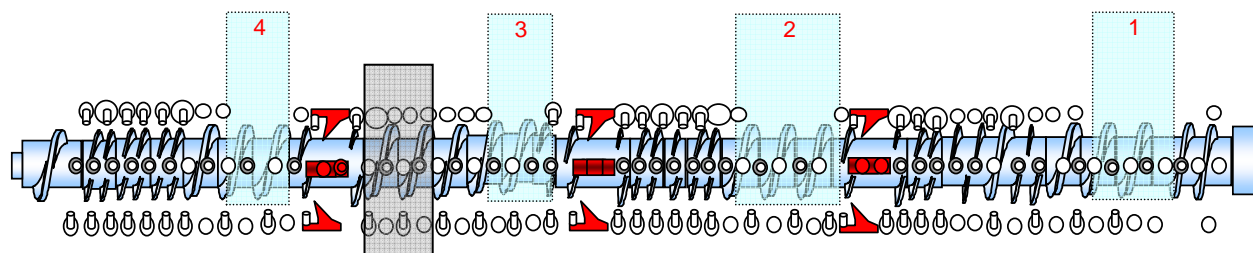


Figure 101 : Profil n°3 : remplacement de 2 éléments de mélange par de 2 éléments de transports. Le ½ élément de mélange supplémentaire est déplacé en aval de la bague n°2

La Figure 102 présente le profil n°4. L'objectif de ce profil est de limiter au maximum les éléments pouvant provoquer des taux de cisaillement élevés. On a donc retiré la bague n°3 (équivalente à 1,5 éléments) et les 2,5 éléments de mélange situés avant celle-ci. Nous avons remplacé l'ensemble de ces éléments par 4 éléments de transport.

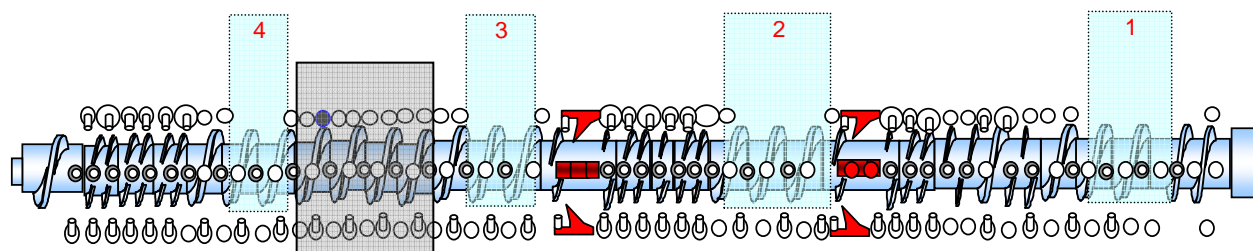


Figure 102 : Profil n°4 : remplacement de la bague n°3 et de 2,5 éléments de mélange par 4 éléments de transport

Pour chacun de ces profils, nous avons réalisé une courbe de percolation dans les conditions standard (270-240-230°C, 280 tr/min, 20 kg/h) et fait des relevés de températures dans l'outil.

3.4.3. Résultats

Dans une première partie, on étudiera l'influence du taux de charges, du débit et de la vitesse de rotation de la vis sur la température de la matière et l'intensité du moteur. Puis, dans une seconde partie, nous regarderons l'influence de ces mêmes paramètres sur les propriétés électriques.

3.4.3.1. Effets sur l'intensité du moteur

La Figure 103 représente l'intensité du moteur en fonction du taux de noir de carbone, pour les quatre profils étudiés et la Figure 104 montre l'influence du débit et de la vitesse de rotation de la vis sur ce même paramètre.

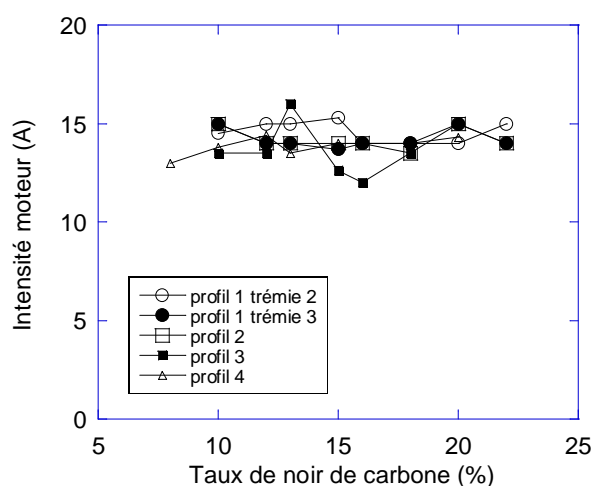


Figure 103 : Influence du taux de noir de carbone sur l'intensité du moteur, pour les quatre profils étudiés.
Conditions des essais : 270°C-230°C-210°C, 20 kg/h, 280 tr/min

On constate, sur la Figure 103, que l'intensité du moteur est comprise entre 12 et 16 A, quels que soient le taux de charges et le profil. Cette mesure n'est pas assez précise pour permettre un effet discriminant des profils. La Figure 104a montre que l'intensité augmente légèrement avec la vitesse pour tous les profils. Cependant, tout classement est encore ici impossible. De la même façon, on observe sur la Figure 104b que l'intensité du moteur augmente avec le débit, mais l'effet du profil est à nouveau quasi inexistant. On a également tracé l'évolution de l'intensité en fonction du rapport Q/N (Figure 105) mais, on n'observe pas de lien entre ces deux paramètres, comme ce serait le cas d'une bi-vis. Ceci vient du fait que l'intensité augmente avec la vitesse de rotation alors qu'elle diminue sur une extrudeuse bi-vis, en raison de la diminution du remplissage. Cela semble donc indiquer que le remplissage du co-malaxeur est peu sensible à la vitesse de rotation de la vis.

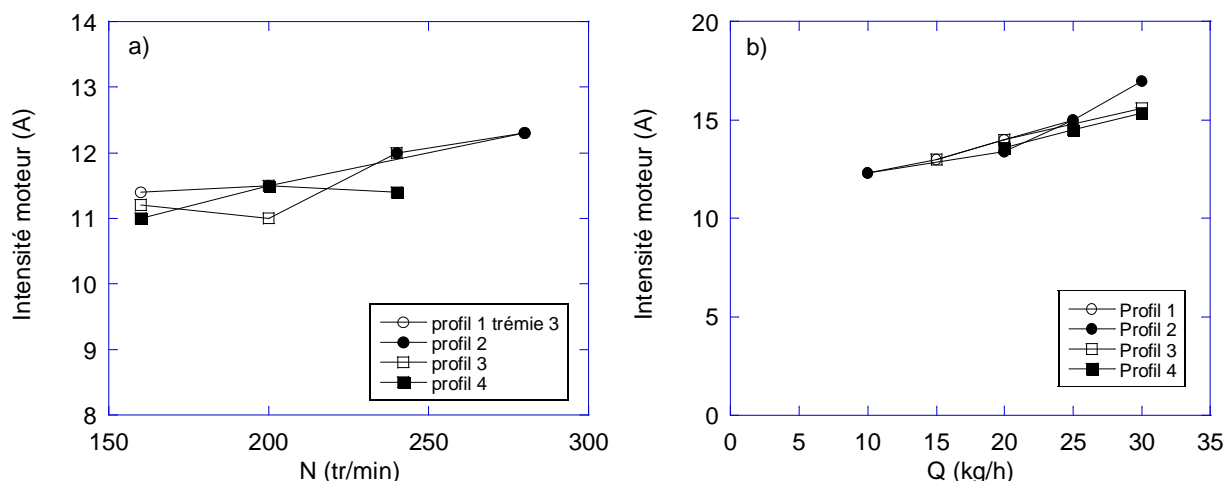


Figure 104 : Effets des paramètres du procédé sur l'intensité du moteur pour les quatre profils étudiés. Taux de charges constant : 13% a) Influence de la vitesse de rotation de la vis. Conditions : 250°C-230°C-210°C, 20 kg/h. b) Influence du débit. Conditions : 270°C-230°C-210°C, 280 tr/min.

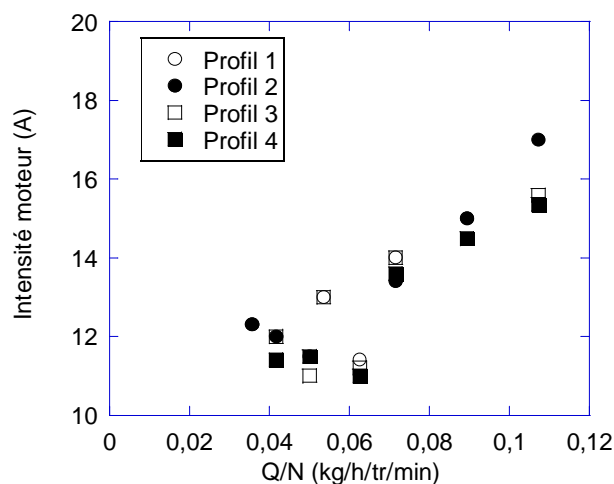


Figure 105 : Influence du rapport Q/N sur l'intensité du moteur. Taux de noir fixé : 13%. Débit constant : 20 kg/h

3.4.3.2. Effets sur la température de la matière le long du co-malaxeur

Nous avons fait des relevés de températures tout au long du fourreau pour les quatre profils, lors de l'insertion du noir de carbone dans la trémie 3. Cependant, nous n'avons pas pu installer le thermocouple TM3 pour les profils 2, 3 et 4, car ils sont placés dans des doigts creux et, dans ces trois configurations, ce sont des doigts plats qui devaient être installés à ces emplacements. De plus, les thermocouples 1 et 2 sont tous les deux placés en amont de la trémie d'introduction n°3, donc leurs mesures sont similaires. Nous ne présenterons donc que les mesures faites aux points de mesures TM2 et TM4.

3.4.3.2.1. Relevés des températures TM2

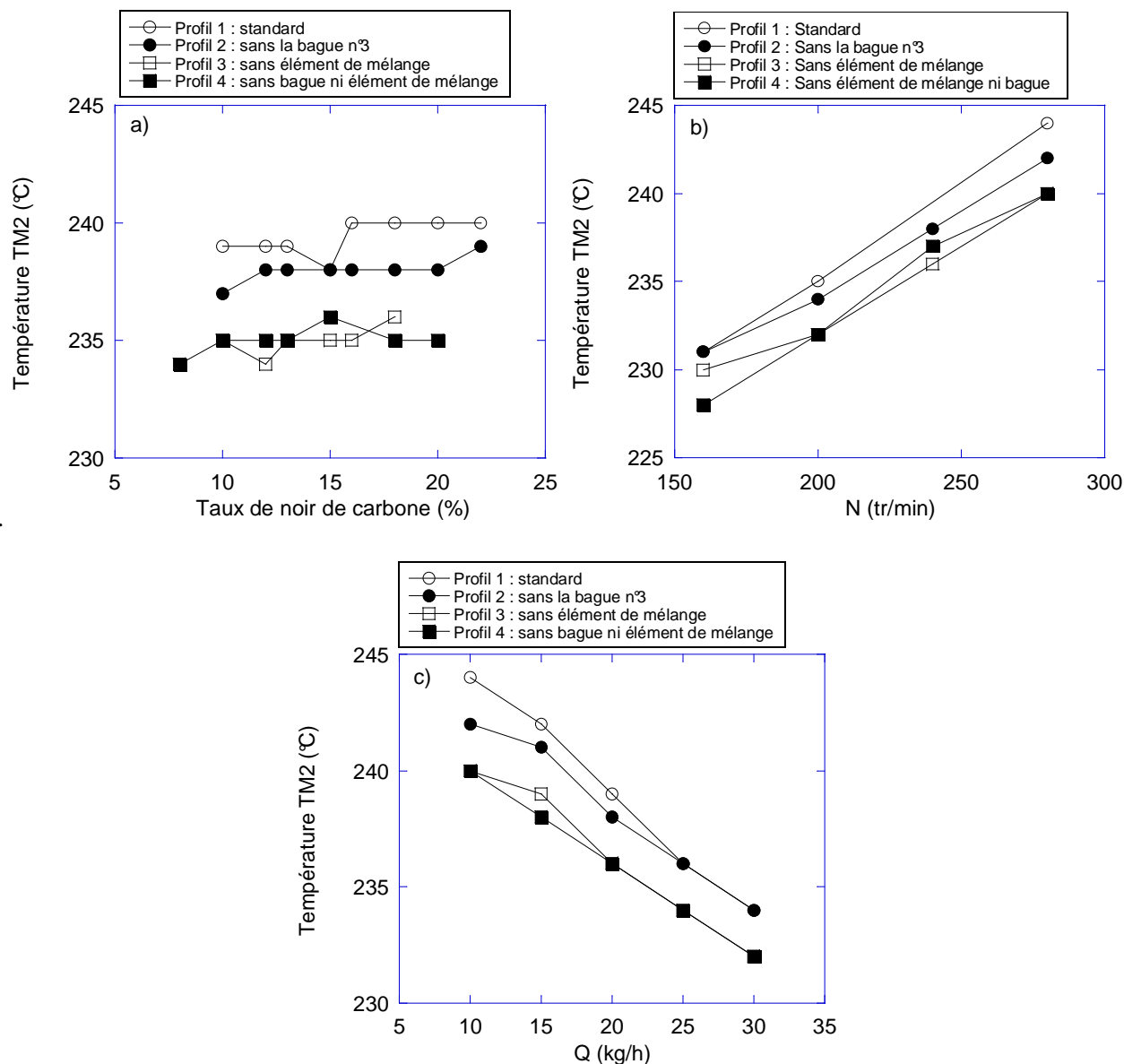


Figure 106 : Evolution des températures matière au point TM2 pour les quatre profils étudiés en fonction de a) Taux de noir de carbone, b) Vitesse de rotation de la vis N - Taux de noir de carbone constant = 13%, c) débit Q - Taux de noir de carbone constant = 13%. Introduction du noir de carbone dans la trémie 3. Conditions moyennes : 250°C-230°C-210°C, 280 tr/min, 20 kg/h.

Le thermocouple TM2 est situé avant la trémie d'introduction du noir de carbone, donc les températures matière ne doivent pas dépendre du taux de noir de carbone, car on mesure la température de la matrice PA/Pébox®. C'est ce que l'on remarque, sur la Figure 106a, où les températures sont indépendantes du taux de charges. De plus, les profils étudiés sont tous identiques dans la zone de fusion de la matrice, donc la température mesurée par le thermocouple TM2 doit être également indépendante du profil. Cependant, on constate sur la Figure 106a que les températures de la matière sont comprises entre 234 et 240°C, contrairement à ce qui était attendu. Cet écart de

température est du même ordre de grandeur que ce que nous avons mesuré lors de la comparaison des configurations 11D et 15D (Figure 84).

Sur la Figure 106b, présentant l'évolution de la température en fonction de la vitesse de rotation, on constate une augmentation de 10 à 15°C de la température lorsque la vitesse passe de 160 à 280 tr/min. Ce résultat est en accord avec les résultats attendus. En revanche, on n'observe pas d'effet du profil. Enfin, on observe une légère décroissance de la température lorsque le débit augmente (Figure 106c). Cette évolution est de 8 à 10°C lorsque l'on passe de 10 à 30 kg/h.

3.4.3.2.2. Relevés de températures TM4

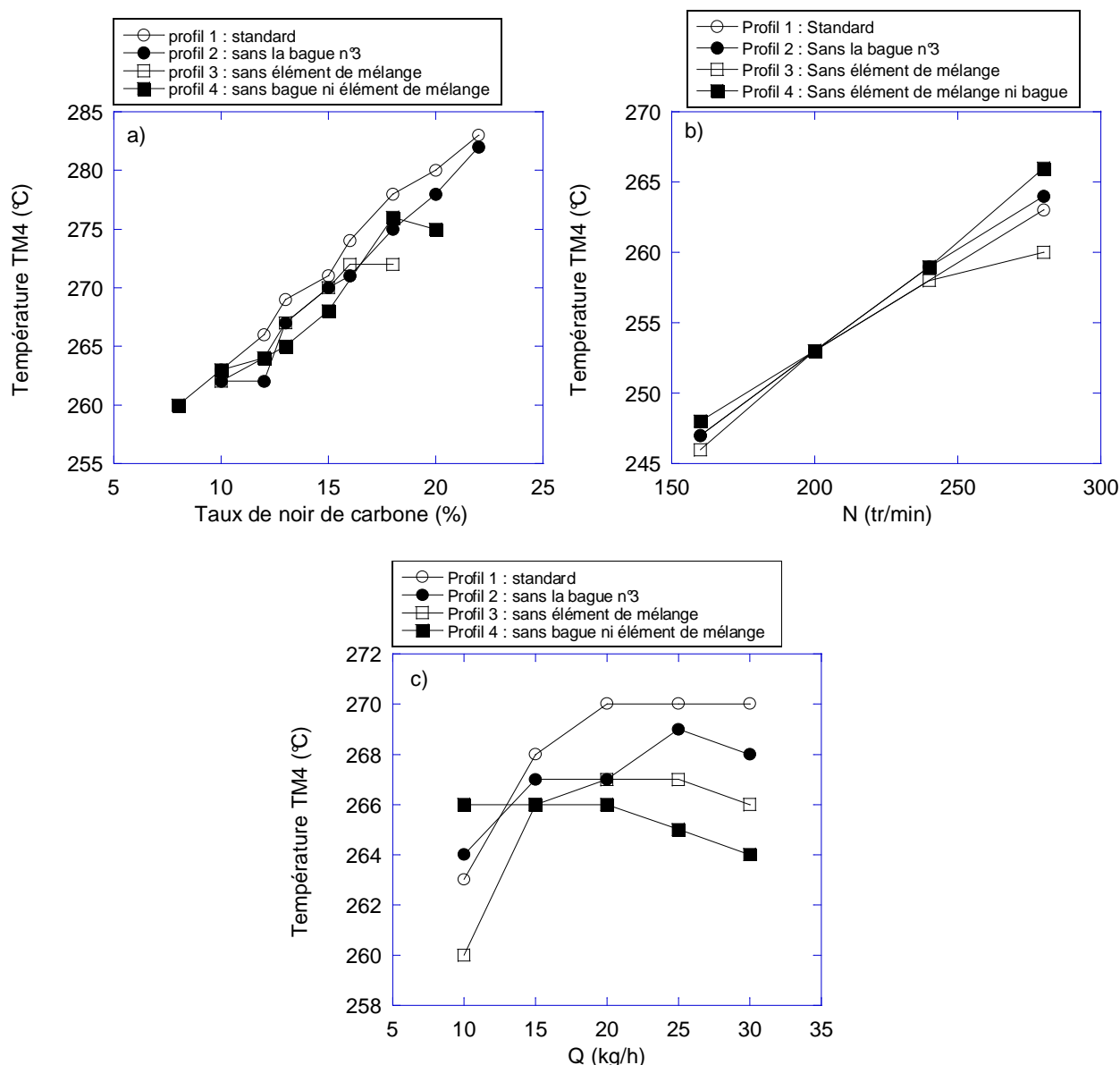


Figure 107 : Evolution des températures matière au point TM4 pour les quatre profils étudiés en fonction de a) Taux de noir de carbone, b) Vitesse de rotation de la vis N - Taux de noir de carbone constant = 13% c) débit Q - Taux de noir de carbone constant = 13%. Introduction du noir de carbone dans la trémie 3. Conditions : 250°C-230°C-210°C, 280 tr/min, 20 kg/h.

Ce thermocouple est situé après la trémie d'introduction et les modifications de profils. Donc, on devrait observer une influence du taux de noir introduit et du profil. Effectivement, sur la Figure 107a, on constate une forte dépendance aux taux de charge. La température augmente de 20°C pour des taux de charges compris entre 8 et 22%.

En revanche, on n'observe pas d'effet du profil quand la vitesse de vis varie, à taux de charges constant (Figure 107b). Comme attendu, on observe bien une augmentation de la température de l'ordre de 20°C, lorsque la vitesse passe de 160 à 280 tr/min, mais on ne constate pas clairement d'effet dû au profil.

Si l'on étudie maintenant l'influence du débit (Figure 107c), à taux de charges constant, les variations sont faibles. Le profil 1 conduit à une augmentation de la température avec le débit, alors que le profil 4 entraîne une diminution quand le débit augmente. A fort débit (30 kg/h), on peut classer les profils, des températures les hautes aux plus faibles : Profil 1, Profil 2, Profil 3, Profil 4. Mais l'écart reste encore faible (6°C).

3.4.3.3. Synthèse

Ce travail a montré l'influence du débit, de la vitesse et du taux de charges sur la température et l'intensité du moteur. Cependant, il n'a pas permis de classer les profils ou de les comparer. Les tendances obtenues sont les suivantes :

- *L'intensité du moteur augmente légèrement avec le débit et la vitesse, mais ces hausses sont faibles.*
- *L'introduction de noir de carbone entraîne une augmentation de la température du mélange. Plus le taux de charges est élevé, plus cette augmentation est importante.*
- *L'augmentation de la vitesse entraîne une augmentation de la température alors que l'augmentation du débit génère plutôt une baisse de celle-ci.*

3.4.3.4. Effets sur les propriétés électriques

Les graphiques, présentés sur la Figure 108, montrent l'influence du débit et de la vitesse sur la résistivité superficielle pour les différents profils de la configuration 15D, ainsi que pour le profil standard de la configuration 11D, à un taux de charges constant (13% NC). Dans le cas de la vitesse (Figure 108a), on remarque que :

- à profil fixé, la résistivité varie peu en fonction de la vitesse.
- à vitesse fixée, les propriétés électriques varient peu en fonction des profils.

Pour les produits mélangés, avec le co-malaxeur Buss en configuration 15D, toutes les

mesures de résistivités sont comprises entre $5.10^4 \Omega$ et $2.10^5 \Omega$, donc l'élévation de la vitesse n'a pas d'effet marqué sur les propriétés électriques. Mais ces conclusions doivent être nuancées car les produits semblent être situés, dans la courbe de percolation, près du plateau conducteur, ce qui pourrait expliquer ces faibles variations. Cependant, on peut essayer de classer les profils, de ceux donnant les produits les plus conducteurs à ceux donnant des produits plus isolants : Profil 2 et 3, profil 4 et profil 1. Ce classement est différent de celui établi sur l'influence de la vitesse sur la température TM4. Il ne semble donc pas qu'il y ait un lien direct entre ces deux grandeurs mesurées.

Les mesures de résistivité en fonction de la vitesse, pour la configuration 11D, présentent des tendances identiques. Cependant, les propriétés électriques sont nettement moins bonnes que dans la configuration 15D, car les produits ont un niveau de résistivité correspond au plateau isolant. Cette tendance avait été constatée lors de la comparaison de configurations.

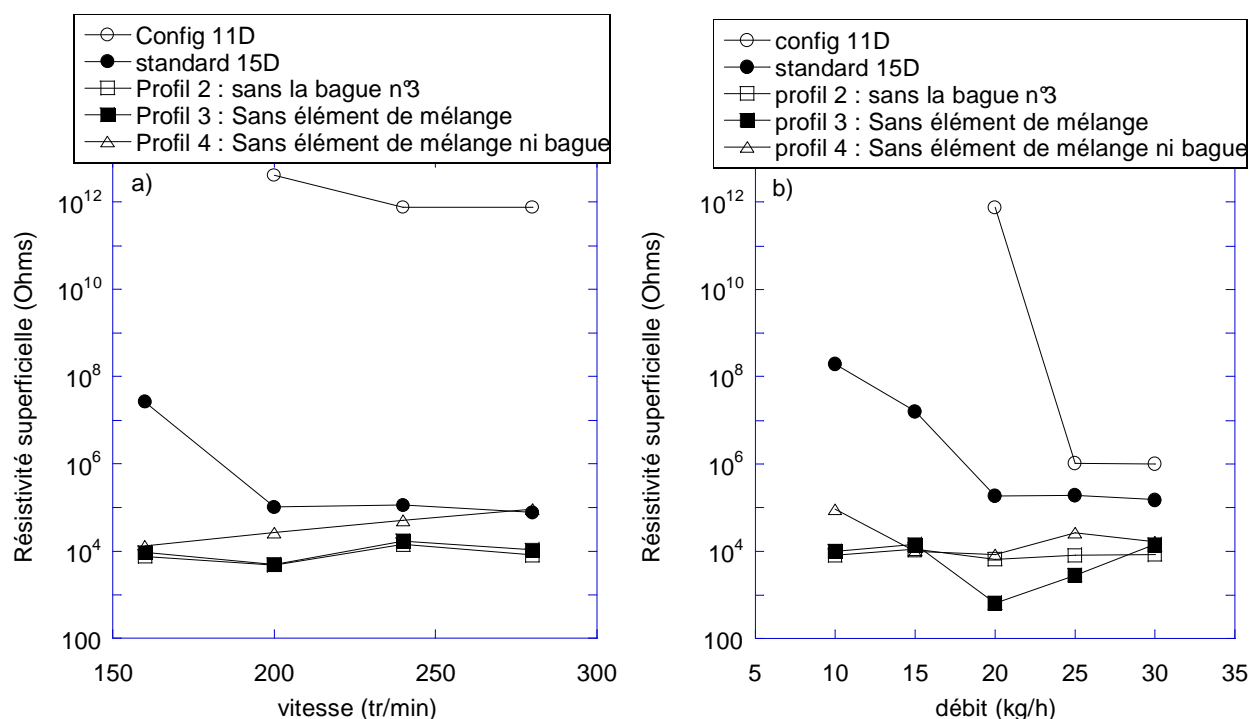


Figure 108 : Résistivité en fonction des paramètres procédés pour les quatre profils étudiés. A) effet vitesse, b) effet débit. Taux de noir fixe : 13%. Introduction des charges dans la trémie 3. Profil de température : 250°C, 240°C, 210°C.

La Figure 108b montre l'influence du débit sur les propriétés électriques, à taux de noir fixé. On voit que l'augmentation du débit a peu d'effet sur la résistivité superficielle, sauf pour le profil n°1. Comme pour la vitesse, les profils 2, 3 et 4 ont des niveaux de résistivité identiques, autour de $10^4 \Omega$. Le profil 1, en revanche, génère des produits ayant des résistivités plus élevées. Ce faible effet peut être, à nouveau, expliqué par le fait qu'il semble que ces produits se situent déjà dans le plateau conducteur de la courbe de percolation. Or, on sait que les effets du procédé sont visibles uniquement dans le saut de percolation. Ceci est confirmé par les mesures de résistivité des produits mélangés avec

la configuration 11D. On remarque une hausse rapide de la résistivité entre 20 et 25 kg/h, car ces produits sont dans le saut de percolation, donc leur niveau de résistivité est beaucoup plus sensible aux paramètres du procédé.

A partir de ces deux graphiques, il semble que les profils modifiés permettent d'améliorer légèrement les propriétés électriques. Cependant, cette tendance reste faible car le taux de noir de carbone choisi pour réaliser cette étude (13%) est peut être trop élevé, ce qui fait que les produits ont un comportement conducteur et le réseau formé est peu sensible aux conditions de mise en œuvre.

Pour chaque profil, nous avons ensuite tracé une courbe de percolation, dans les conditions opératoires standard (270-240-230°C, 280 tr/min, 20kg/h). Les résultats sont présentés sur la Figure 109. On constate que les courbes sont quasiment superposées et les effets dûs aux profils sont faibles. De plus, ces courbes confirment le fait que, à 13% de NC, les produits se situent dans la fin du saut de percolation, comme nous l'avions précisé précédemment. Cependant, on remarque que les profils 2 et 4 permettent d'obtenir des courbes décalées vers des taux de charges plus faibles, mais cet écart reste minime, de l'ordre de 1%.

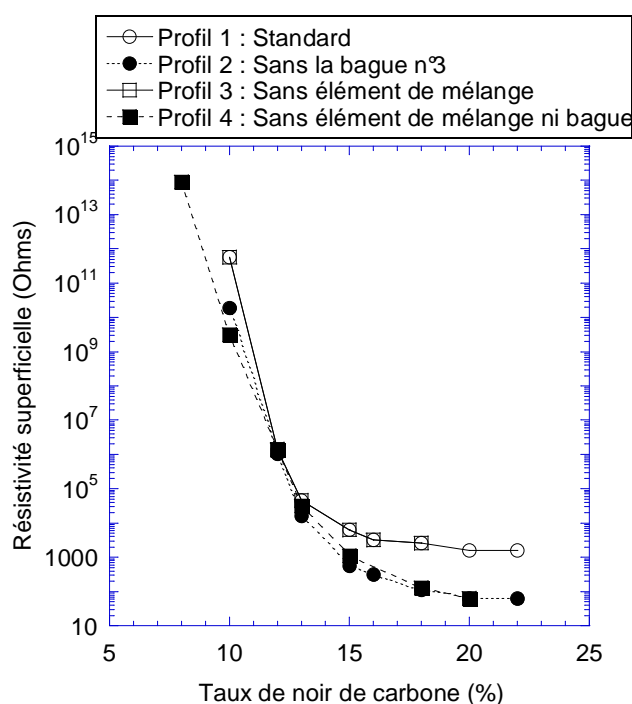


Figure 109 : Résistivité en fonction du taux de noir de carbone pour les quatre profils étudiés.. Introduction des charges dans la trémie 3. Profil de température : 250°C, 230°C, 210°C.

3.4.3.5. Conclusion

Cette étude avait pour but de mieux comprendre le fonctionnement du co-malaxeur Buss et l'influence de sa configuration sur les propriétés électriques.

Ce travail a permis de montrer un effet discriminant de la position de la trémie d'introduction sur les différentes grandeurs mesurées (température le long de l'outil et résistivité des produits finaux). Deux facteurs semblaient pouvoir expliquer cet effet, soit la température de la matrice au moment de l'introduction des charges, soit le nombre et la nature des éléments de mélange traversés par le produit chargé. Nous avons donc étudié l'influence des éléments de la vis sur la température du mélange et la résistivité. Ce travail n'a pas permis de constater un effet marqué du profil et des éléments de mélange, dans la gamme de paramètres testée. Ceci semble donc montrer que le facteur influant sur la formation d'un réseau est la température de la matrice au moment de l'introduction des charges.

3.5. Caractérisation microscopique

Dans l'étude de la dispersion en mélangeur interne (chapitre 2), nous avons observé la morphologie de mélanges chargés de différents taux de noir de carbone. Nous avons constaté que la forme des nodules de Pébax® évolue en fonction du taux de charges, ce qui semble être dû soit à l'outil de mélange utilisé (le mélangeur interne), soit à la formulation du produit. Afin de mieux comprendre ces phénomènes, nous allons maintenant observer la morphologie de produits à différentes formulation et mélangés à l'aide du co-malaxeur Buss.

La Figure 110 présente deux images de la morphologie de mélanges chargés de 12 et 22% de noir de carbone, mélangés au co-malaxeur Buss avec le profil de vis n° 1 et dans les conditions standard. Comme nous l'avons vu précédemment, on observe deux phases distinctes. L'une est sombre et continue, elle est constituée de polyamide dans lequel sont dispersées les charges. La seconde phase est claire et discontinue, c'est le Pébax®.

Dans le cas du produit contenant 12% de charges, les nodules de Pébax® sont sphériques. En revanche, on remarque que leur forme n'est pas régulière pour le produit chargé de 22% de NC. Nous avons déjà observé ce phénomène lors de l'étude en mélangeur interne. Cet effet de forme n'est donc pas dû à l'outil de mélange, mais bien à la formulation ou plus vraisemblablement à la différence de viscosité des phases.

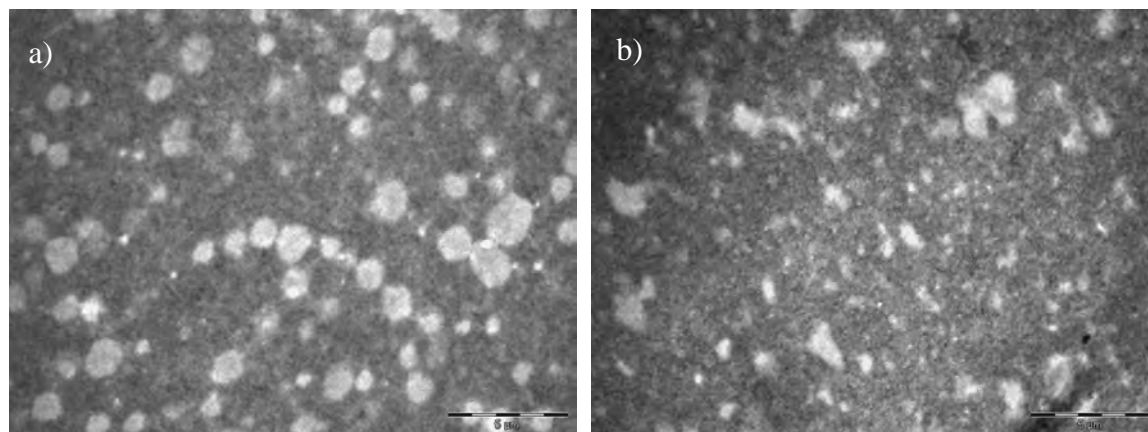


Figure 110 : Mélanges chargés de a) 12% de NC, b) 22% de NC. Produits mélangés au co-malaxeur Buss-Profil 1- Conditions standard : 250°C-230°C-210°C, 280 tr/min, 20 kg/h, $\rho=10^3\Omega$. Introduction des charges dans la trémie 3. Grossissement x4400 – Echelle 5 microns

L'étude précédente a montré que le paramètre ayant le plus d'influence sur les propriétés électriques est la position de la trémie d'introduction. Nous avons donc observé, en microscopie en transmission, deux produits, chargés à 12% de NC et mélangés dans les mêmes conditions, pour les deux positions de la trémie d'introduction du NC. Les images sont présentées à la Figure 111.

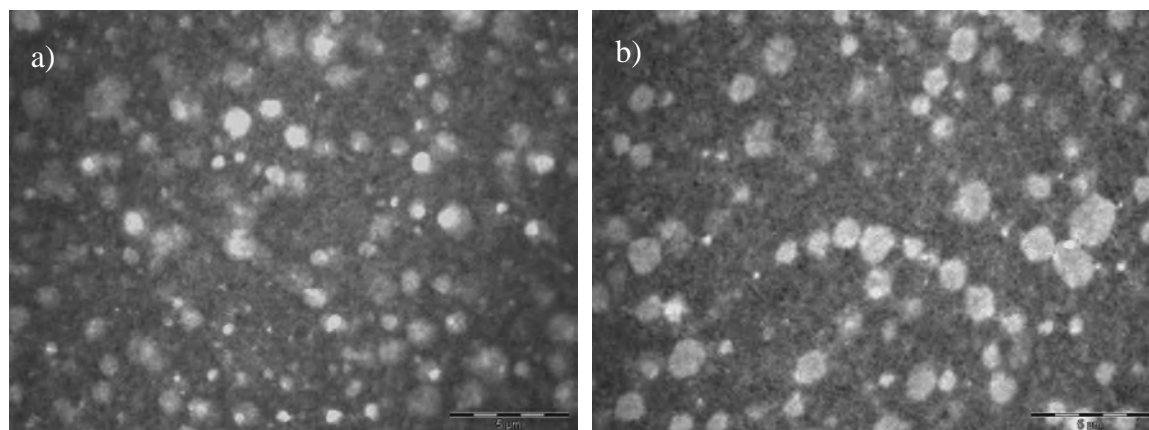


Figure 111 : Mélanges de 12% de noir de carbone, mélangé au co-malaxeur Buss- Profil 1 pour deux modes d'introduction : a) Trémie 2, b) Trémie 3 - Conditions standard : 250°C-230°C-210°C, 280 tr/min, 20 kg/h. Grossissement : x4400-Echelle : 5 microns

On remarque que la phase Pébax[®] est sous la forme de nodule sphérique, quelle que soit la trémie d'introduction. En revanche, les nodules semblent de plus petites tailles lorsque les charges ont été introduites dans la trémie 2. Cette différence provient probablement du fait que, lors de l'introduction de NC dans la trémie 2, la matrice est à une température moins élevée donc la contrainte engendrée est plus importante. Cela pourrait alors entraîner la dispersion du Pébax[®] en nodules de plus petites tailles. En revanche, ces micrographies ne permettent pas d'observer le réseau de charges.

3.6. Caractérisations rhéologique et électrique simultanées

Nous avons montré précédemment que les mesures électriques et rhéologiques couplées permettaient de comparer les réseaux de charges créés dans deux conditions de mélange différentes. Lors de l'étude sur les produits mélangés à l'aide du co-malaxeur Buss, nous avons montré que la position de la trémie d'introduction avait une influence sur les propriétés électriques des produits. Nous souhaitons donc caractériser ces produits avec cette nouvelle technique de mesure. Les résultats sont présentés sur la Figure 112.

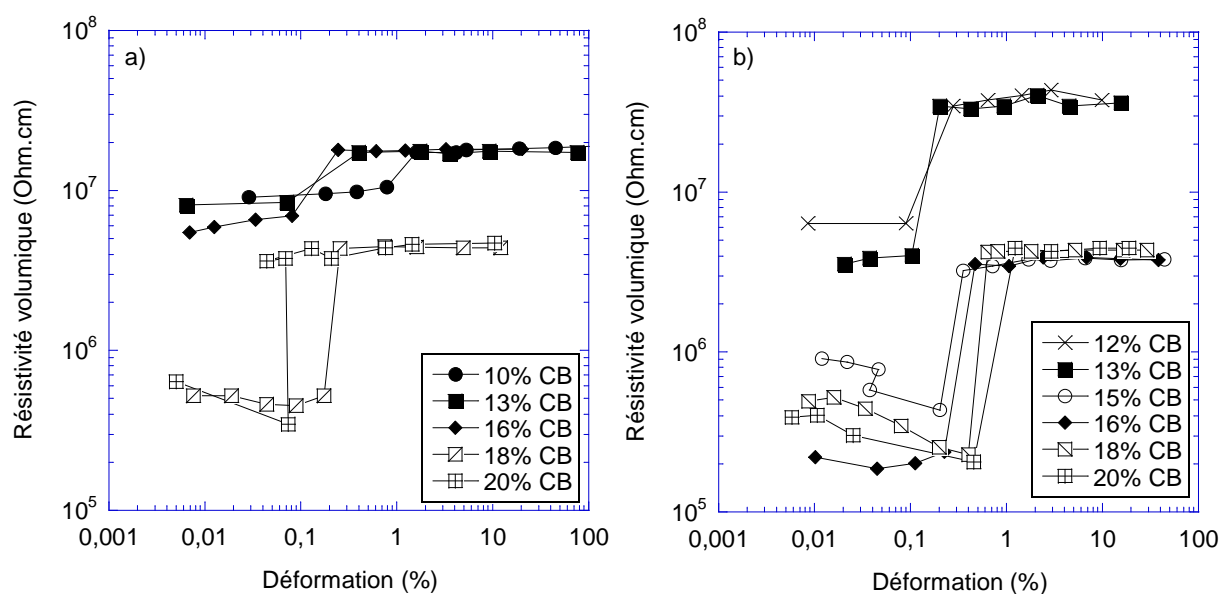


Figure 112 : Mesures rhéologiques et électriques simultanées pour des produits chargés de 10 à 20% de noir de carbone et mélangés au co-malaxeur Buss avec le profil 1 dans les conditions standard. Introduction du NC a) trémie 2, b) trémie 3.

On constate que, sur les deux graphiques de la Figure 112, la résistivité évolue de façon similaire à ce qui avait été observé lors des précédentes utilisations de cette technique (paragraphe 2.4). Pour un taux de charges donné, aux faibles déformations, la résistivité volumique est basse et constante, puis elle évolue rapidement jusqu'à un second plateau haut. De plus, les mélanges se classent en deux familles distinctes : isolante-conductrice.

On remarque que la valeur de la résistivité volumique du plateau bas, quelle que soit la famille, dépend du taux de charges. La Figure 113 présente la résistivité volumique sur ce plateau, en fonction du taux de NC, pour les deux positions de la trémie d'introduction. On obtient deux courbes de percolation que l'on peut classer. La courbe correspondant à l'introduction des charges dans la trémie 3 est décalée vers des taux de charges plus faibles. Lors des précédentes analyses, nous avons supposé que le niveau de résistivité du plateau bas caractérise la structure initiale du produit. Il semble donc que la position de la trémie 3 permette d'obtenir un réseau ayant une structure plus conductrice. Ceci est en accord avec les résultats obtenus lors des mesures de résistivité superficielle.

Si l'on continue d'étudier les résultats de la Figure 112, on remarque que les valeurs de la déformation au moment du saut ne peuvent pas être classées en fonction du taux de NC, comme nous l'avions déjà remarqué précédemment (Figure 74).

Si on s'intéresse maintenant au niveau de résistivité atteint sur le plateau haut, on constate que son niveau est indépendant du taux de noir de carbone, pour une famille de mélange dans une condition de mélange donnée. De plus, on constate que la résistivité volumique des plateaux hauts des produits conducteurs est identique pour les deux positions testées pour la trémie ($\rho = 3.10^6 \Omega.cm$). En revanche, on observe un décalage des valeurs des plateaux hauts des produits isolants (pour la trémie 2 : $\rho = 1.10^7 \Omega.cm$ et pour la trémie 3 : $\rho = 3.10^7 \Omega.cm$). Nous n'avons d'explications à ce décalage, qui n'est présent que sur ces mesures.

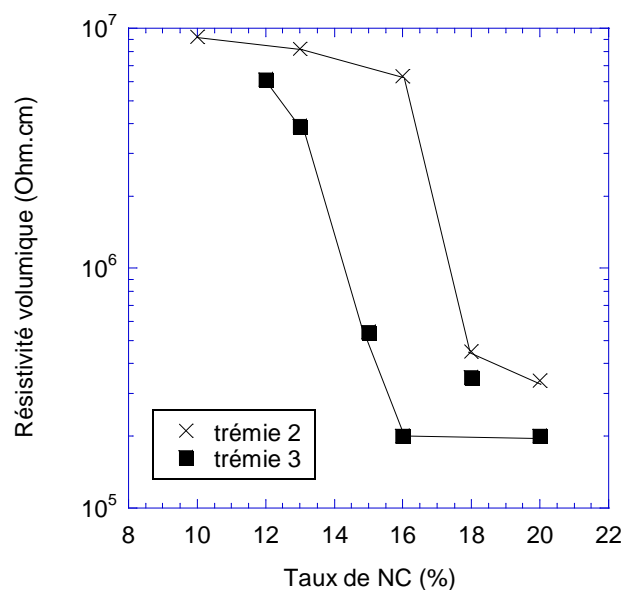


Figure 113 : Evolution de la résistivité volumique du plateau bas (courbes Figure 112) pour les deux positions de la trémie d'introduction.

La seconde caractéristique de ces courbes, que nous avons observée précédemment sur l'ensemble des produits testés, est que les produits se classent en deux familles distinctes : conductrice/isolante et que la transition d'une catégorie à l'autre dépend de la structure du réseau de charges. Dans le cas où le NC est introduit dans la trémie 2 (Figure 112a), la transition a lieu pour des taux de charges compris entre 16 et 18% alors que, dans le cas de l'introduction dans la trémie 3 (Figure 112b), la transition entre les deux familles se situe entre 13 et 15% de NC. L'introduction des charges dans la trémie 3 permet donc d'obtenir un réseau de charges plus conducteur, par rapport à la trémie 2. Ceci confirme l'ensemble des données obtenues, qui montrent que la position de la trémie 3 est favorable aux propriétés électriques.

Cette étude permet de montrer l'importance et la fiabilité de cette nouvelle technique de mesure. En effet, nous obtenons des résultats similaires, quel que soit l'outil de mélange utilisé pour

la fabrication des produits. De plus, la caractérisation des produits obtenus, lors de l'étude sur la position de la trémie confirme que le réseau de noir de carbone est plus conducteur lors de l'introduction des charges dans la trémie 3.

3.7. Conclusion

L'objectif de cette étude était de déterminer la configuration et les paramètres de mise en œuvre favorables aux propriétés électriques, puis de comprendre leur influence sur la formation du réseau de charges.

Dans un premier temps, nous avons comparé l'influence de la configuration de deux co-malaxeurs, de types 11D et 15D, sur les mesures électriques. La différence entre les deux configurations étudiées concerne la longueur de l'outil. Celle-ci implique uniquement un changement de la longueur de la zone d'écoulement de la matrice à l'état fondu, car le mélange chargé traverse exactement les mêmes éléments et la même longueur de vis. A partir de cette étude, nous avons mis en évidence qu'une température élevée de la matrice, le long de l'outil, conduit à de meilleures propriétés électriques.

Puis, nous avons travaillé sur l'influence des paramètres de mise en œuvre sur la température de la matière et ses propriétés électriques. Cette étude a permis de montrer qu'il est important de limiter le temps de séjour et d'avoir une température élevée. Nous n'avons pas observé d'effet de la vitesse. Les paramètres favorables aux propriétés électriques sont donc un débit élevé et une température haute. Ces tendances sont en accord avec celles obtenues lors de l'étude de la dispersion à l'aide d'un mélangeur interne, elles confirment que la formation d'un réseau conducteur de noir de carbone ne suit pas une loi classique de dispersion.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'influence de la position de la trémie d'introduction du noir de carbone sur les propriétés électriques. Il s'est avéré que la résistivité est plus faible lorsque le noir de carbone est introduit dans la trémie 3. Nous en avons alors déduit que ces bonnes propriétés électriques sont dues, soit au fait que le noir de carbone est introduit dans une matrice plus chaude, soit au nombre et à la nature des éléments de mélange traversés. Afin de définir la validité de ces hypothèses, nous avons étudié l'influence des éléments composant la vis sur la température et la résistivité.

Pour cela, nous avons défini de nouveaux profils de vis, en retirant successivement les bagues et les éléments de mélanges. Les courbes de percolation obtenues avec ces différentes configurations de vis sont quasiment superposées. Il semble donc que le profil de la vis ait peu d'influence sur la formation du réseau de charges. Ces résultats ont donc mis en évidence que l'influence de la position d'introduction est due à la température élevée de la matrice lors de l'ajout des charges.

Les produits mélangés lors de l'étude sur la position de la trémie ont été caractérisés par

des mesures électriques et rhéologiques couplées. Nous avons observé, comme précédemment, qu'au cours de ces essais, la résistivité volumique évolue d'un plateau bas à un plateau haut par une transition rapide. De plus, les mélanges se classent en deux familles distinctes : conductrice-isolante, et la transition entre ces deux familles varie en fonction de la position de la trémie. En effet, elle a lieu pour des taux de charges plus faibles dans le cas de la trémie 3, qui est la position favorisant les propriétés électriques. Ces résultats confirment la fiabilité de ces mesures couplées, quel que soit l'outil de mélange utilisé.

Nous pouvons donc conclure ce chapitre en indiquant que, pour optimiser les propriétés de polymères conducteurs mélangés à l'aide d'un co-malaxeur Buss, l'introduction des charges doit être faite dans la trémie 3 et les paramètres de mise en œuvre doivent être un débit et une température élevés ainsi qu'une vitesse de vis faible. En revanche, le profil de la vis choisi a peu d'influence sur la résistivité finale du produit.

Ce travail expérimental a permis de caractériser les mélanges dans leur état final mais il ne permet pas d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu lors de la formation du réseau. Aussi, l'objectif de la suite de ce travail est de développer un outil numérique permettant d'aider la compréhension des mécanismes de création de la structure conductrice.

Chapitre 4

Modélisation directe d'agglomérats

4. Modélisation directe d'agglomérats

L'objectif de cette approche numérique est d'obtenir un outil permettant de comprendre la formation d'un réseau de charges, à l'échelle microscopique. En effet, les chapitres précédents, portant sur la caractérisation de ces structures, ont montré les difficultés rencontrées dans cette étude et donc cet outil numérique apportera une aide dans la compréhension de ces phénomènes.

Dans un premier temps, il est nécessaire de modéliser les phénomènes de dispersion, qui sont les premiers mécanismes subis par les charges lors de leur introduction dans l'outil. Pour cela, nous allons utiliser une méthode de Simulation Numérique Directe (SND). L'intérêt de cette approche est de calculer l'écoulement réel du fluide et des particules à l'échelle microscopique, en résolvant les équations de Stokes de façon exacte, sans aucune hypothèse simplificatrice. Aussi, l'écoulement du fluide sera directement modifié par la présence des particules.

L'ensemble de ces méthodes numériques est développé par le groupe Calcul Intensif en Mise en forme des matériaux (CIM) au Centre de Mise en Forme des Matériaux, dans la bibliothèque éléments finis Cimlib.

Après une section introductive décrivant les différentes approches utilisées pour modéliser les écoulements diphasiques, nous commencerons par présenter la modélisation du problème. Puis, nous décrirons la représentation et le transport d'un agglomérat constitué de N particules.

CHAPITRE 4 : Modélisation directe d'agglomérats

4.1. Généralités sur le traitement des interactions fluide-solide	141
4.2. Modélisation du problème.....	142
4.2.1. Représentation du sous-domaine solide.....	143
4.2.2. Transport du sous domaine solide	143
4.2.2.1. Méthode « Volume of Fluid ».....	143
4.2.2.2. Méthode « Level Set » ou courbe de niveau	144
4.2.2.3. Représentation d'une population de N particules.....	145
4.2.3. Calcul du champ de viscosité multi-domaine	147
4.2.4. Le déplacement des particules	150
4.2.4.1. Déplacement des particules par un schéma explicite	150
4.2.4.2. Déplacement des particules par un schéma implicite.....	151
4.3. Evolution de la dynamique d'une particule solide à la dynamique d'un agglomérat	152
4.3.1. Régime hydrodynamique et non hydrodynamique.....	152
4.3.2. Evolution de plusieurs particules en régime hydrodynamique.....	152
4.3.2.1. Cas de deux particules.....	152
4.3.2.2. Cas de plusieurs particules	153
4.3.3. Représentation d'un ensemble de particules : l'agglomérat	154
4.3.3.1. Les forces	154
4.3.3.2. Le modèle de forces	155
4.3.3.3. Relation force d'adhésion – viscosité.....	158
4.4. Implémentation de la méthode numérique dans la Cimlib.....	160
4.4.1. Algorithme de calcul.....	160
4.4.2. Représentation des domaines.....	161
4.4.3. Nuage de particules constituant l'agglomérat.....	161
4.4.3.1. Construction de l'agglomérat.....	161
4.5. Conclusion	163

4.1. Généralités sur le traitement des interactions fluide-solide

L'objectif est de simuler l'écoulement d'un fluide newtonien dans lequel est immergée une charge. Il existe deux grandes approches pour traiter ce type d'écoulement.

- Méthode avec maillage du domaine fluide

Cette méthode a été proposée par Hu (1996). Elle repose sur une description « exacte » du domaine fluide, qui est complexe. Après résolution du champ de vitesse du fluide, on calcule les efforts sur les particules afin d'obtenir leur vitesse, puis leur déplacement. On remaille ensuite le domaine fluide, avant d'effectuer le calcul au pas de temps suivant. Ce genre de méthode présente l'inconvénient de déformer le maillage à chaque pas de temps, ce qui nécessite de remailler des géométries complexes.

- Méthode avec maillage de l'ensemble du domaine

Dans ce type de méthode, on résout les équations sur l'ensemble du domaine. Cela consiste à calculer un champ de vitesse par une méthode dite monolithique, c'est-à-dire que l'on calcule un champ de vitesse continu entre le fluide et la particule, avec un contact collant entre les deux domaines. On résout donc un problème fluide sur le domaine fictif fluide-solide. [Glowinski (1998)].

L'intérêt de cette seconde méthode est que le calcul du champ de vitesse se fait sur le domaine total qui est de géométrie simple et qui est fixe. Le maillage est donc fixe et il ne sera généré qu'une seule fois. En revanche, cette méthode nécessite le calcul de fonction caractéristique pour repérer le fluide et les particules.

4.2. Modélisation du problème

On considère un fluide newtonien et incompressible. Ce domaine fluide est noté Ω_f . Les équations générales à résoudre dans Ω_f sont :

$$\begin{cases} \nabla \cdot (-p\mathbf{I}) + \nabla \cdot \left(2\eta_f \dot{\varepsilon} \left(\vec{u} \right) \right) = 0 \\ \nabla \cdot \vec{u} = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Avec p la pression, η_f la viscosité du fluide, \vec{u} la vitesse du fluide et $\dot{\varepsilon} \left(\vec{u} \right)$ le tenseur des déformations.

Un domaine solide est immergé dans Ω_f , il est noté Ω_s . On définit Ω le domaine total tel que $\Omega = \Omega_s \cup \Omega_f$. Dans le domaine Ω_s , l'équation à résoudre est :

$$\dot{\varepsilon} \left(\vec{u} \right) = 0 \quad (6)$$

Cette équation correspond à la condition de rigidité du domaine solide.

On suppose que Ω_s est entièrement immergé, c'est-à-dire que Γ_s , la frontière du solide, est en contact avec le fluide. On suppose aussi que les particules sont totalement « mouillées » ce qui implique une continuité des vitesses entre les deux domaines. On aura alors les conditions limites suivantes :

$$\vec{u}_s = \vec{u} \text{ sur } \Gamma_s \quad (7)$$

$$\vec{u} = \vec{u}_{imp} \text{ sur } \Gamma_\Omega \quad (8)$$

avec Γ_Ω la frontière du domaine Ω , \vec{u}_{imp} la vitesse imposée sur la frontière Γ_Ω et \vec{u}_s la vitesse du solide.

En admettant la continuité des vitesses, une façon simple d'imposer les équations (6) et (7) consiste à imposer (6) par pénalisation, ce qui revient à introduire une viscosité artificielle η_s , très grande devant η_f , et à résoudre (5) dans le domaine Ω tout entier. Il suffit alors de disposer d'un solveur de Stokes à viscosité hétérogène [Daboussy (2000)], avec une viscosité $\eta(x)$, $\forall x \in \Omega$. Donc, les équations de Stokes sont étendues au domaine Ω tout entier et dans Ω_s le mouvement du fluide

est celui d'un fluide soumis à une contrainte de rigidité.

4.2.1. Représentation du sous-domaine solide

Dans le modèle présenté, la charge à modéliser est une particule sphérique que l'on représentera par une sphère. Pour cela, il suffit de connaître son centre et son rayon. Soit X_s le centre de la sphère de rayon R . Soit $\Omega = \bigcup_{k \in K} k$, un maillage de Ω . Le maillage du sous-domaine solide sera alors : $\Omega_s = \bigcup_{k \in K} k \cap B(X_s, R)$, ce qui nécessite de calculer l'intersection de la sphère avec chaque élément. Suivant le type d'approximation choisie ($P0$ ou $P1$), il existe deux techniques différentes : les méthodes « Volume of Fluid » ou « Level Set ». Nous allons présenter ces deux méthodes dans le paragraphe suivant.

4.2.2. Transport du sous domaine solide

4.2.2.1. Méthode « Volume of Fluid »

Cette méthode consiste à calculer la quantité de fluide occupant chaque cellule, qui sont ici des éléments. Pour cela, on utilise une méthode de voxélisation qui permet de calculer ce taux de remplissage.

On approche cette fonction caractéristique par une fonction constante sur chaque élément k , I_k^s . Cette approximation $P0$ est le taux de remplissage de l'élément K par du solide, soit :

$$I_k^s = \frac{|k \cap B(X_s, R)|}{|k|} \quad (9)$$

Si l'on veut associer la fonction caractéristique à une forme géométrique simple, on utilise un algorithme de voxellisation qui est décrit sur la Figure 114. Les principales étapes de cette méthode sont :

- on associe au domaine de calcul une carte de pixels (ou voxels en 3D). Cette carte couvre l'ensemble du domaine. La résolution de la pixellisation est modifiable par l'utilisateur, et il faut choisir une résolution adaptée à la taille des éléments si l'on veut que l'intersection soit déterminée de façon précise.
- Cette carte de pixels est ensuite coloriée à partir du domaine solide que l'on immerge dans la carte. Ce domaine peut être défini par un maillage ou une formule analytique. Pour cela, on balaie chaque élément de ce maillage suivant une grille dont le pas est égal au pas de résolution de la carte de pixels. A chaque nœud de cette grille, on teste si les coordonnées sont incluses dans le domaine défini, et si oui le pixel est colorié.

- Reste ensuite à parcourir les éléments du maillage du domaine de calcul. Le rapport entre le nombre de pixels coloriés et le nombre de pixels couvrant l'élément donne la valeur de la fonction caractéristique sur cet élément.

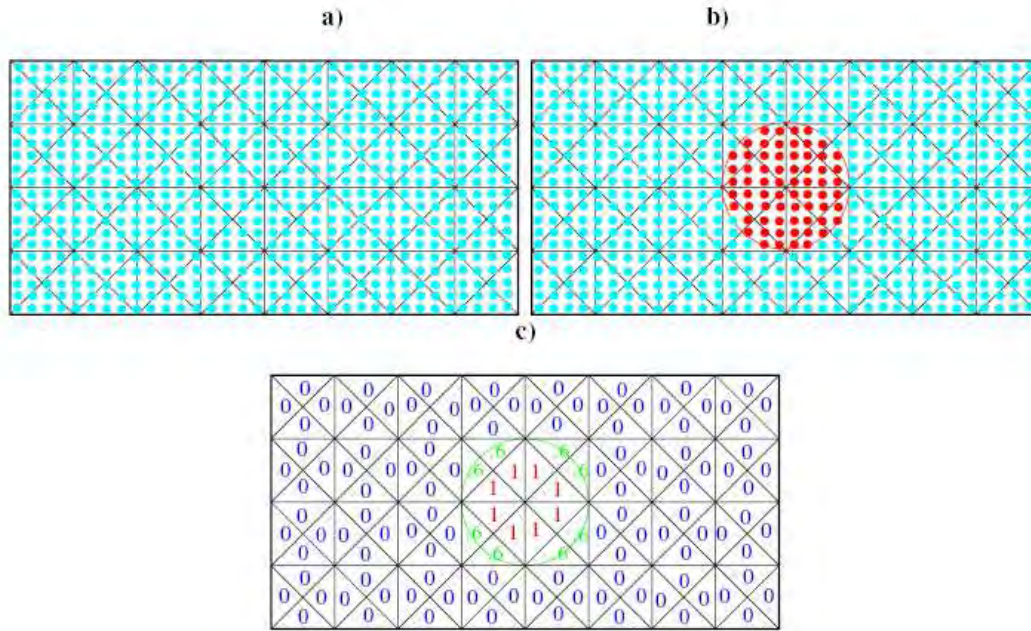


Figure 114 : Algorithme de voxelisation pour le calcul de l'approximation $P0$ de la fonction caractéristique : a) Voxelisation du domaine de calcul, b) détermination des pixels qui appartiennent au domaine solide, c) calcul de la fonction caractéristique (rapport des(pixels rouges) / (pixels bleus) sur chaque élément) [Laure et al. (2005)].

4.2.2.2. Méthode « Level Set » ou courbe de niveau

Le principe de la méthode Level Set est d'introduire la fonction distance à l'interface, dans le domaine de calcul. L'interface entre les deux domaines est alors définie par le lieu des points de distance nulle. La valeur de cette fonction est négative à l'intérieur d'un sous-domaine et positive partout ailleurs. C'est une fonction continue et plus régulière que la fonction caractéristique décrite au paragraphe précédent. La fonction Level Set permet de faire une interpolation de type $P1$, et d'ainsi avoir une description plus précise de l'interface. Si l'interface du domaine solide est donnée par la courbe Γ_s , on peut définir la fonction Level Set $\alpha(X_i)$ telle que :

$$\begin{cases} \alpha(X_i) = \|\Gamma_s - X_i\| & \text{dans } \Omega_s \\ \alpha(X_i) = -\|\Gamma_s - X_i\| & \text{dans } \Omega_f \end{cases} \quad (10)$$

La Figure 115 montre les isovaleurs d'une telle fonction pour Ω_s , un disque de rayon 0,2, et de centre (1,0, 0,5). Par conséquent, $\alpha = \pm \sqrt{0.2^2 - (x-1.0)^2 - (y-0.5)^2}$.

Dans le cas de cette étude, la fonction Level Set est calculée telle que :

$$\alpha(x, \Gamma_s) = (d(x, X_s)) - R \quad (11)$$

Il suffit alors de calculer la distance de chaque nœud au centre de la particule. On obtient une fonction signée telle que :

$$\alpha(x, \Omega_s) > 0 \text{ hors de la sphère} \quad (12)$$

$$\alpha(x, \Omega_s) < 0 \text{ dans la sphère} \quad (13)$$

$$\alpha(x, \Omega_s) = 0 \text{ sur le bord de la sphère} \quad (14)$$

Un exemple de la fonction Level Set est présenté sur la Figure 115. La fonction est calculée pour une particule de rayon 0,2, qui est immergée dans une cavité rectangulaire remplie de fluide.

La fonction distance est un élément clé de cette modélisation numérique. En effet, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, elle intervient dans le calcul du champ de viscosité.

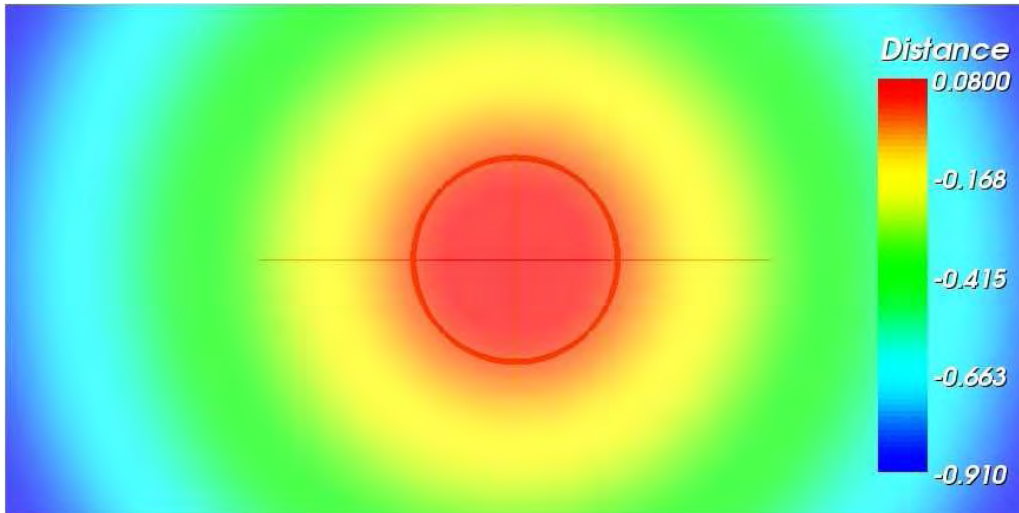


Figure 115 : Fonction Level Set pour une sphère de rayon 0,2. En rouge isovaleur $\alpha = 0$. Dans le domaine solide $\alpha > 0$, dans le domaine fluide $\alpha < 0$.

4.2.2.3. Représentation d'une population de N particules

L'objectif de notre étude est de travailler avec un grand nombre de particules car, à terme, on souhaite modéliser des assemblages de particules contenant plusieurs centaines d'unités.

Aussi, on considère que le domaine solide Ω_s est composé de N particules de rayon R , tel que

$\Omega_s = \sum_{i=1}^N \Omega_s^i$: On ne considèrera, dans ce travail, qu'une seule population de particules. Le sous

domaine solide est alors défini par :

$$\Omega_s = \bigcup_{p=1}^N B(X_s, R) \quad (15)$$

On considère que les particules ne se chevauchent pas et sont donc séparées d'une distance au moins égale à R . On définit une seule fonction distance telle que :

$$d(X_s, \Gamma_s) = \left(\min_{p=1..N} \alpha(x, X_s) \right) - R \quad (16)$$

Cela suppose dans la suite que le maillage doit être bien plus fin que la distance inter-particulaire pour représenter les frontières des particules. La Figure 116 montre un exemple de fonction distance dans le cas de 33 particules.

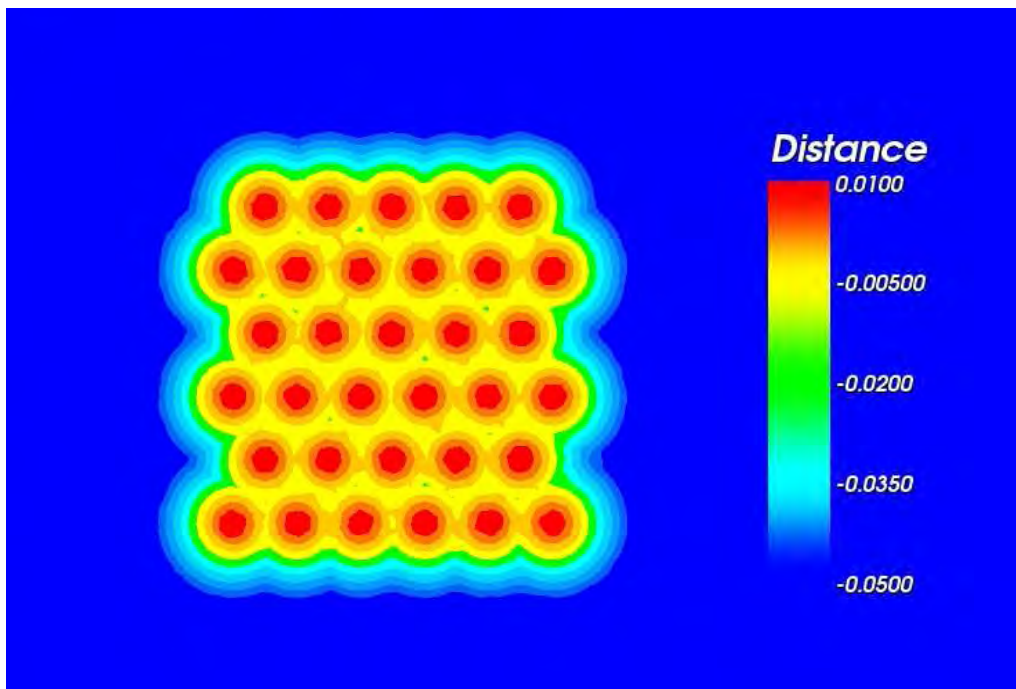


Figure 116 : Représentation de la fonction distance pour un agglomérat constitué de 33 particules. ($d(X_p, \Gamma_s) > 0$ pour $r < R$; $d(X_p, \Gamma_s) < 0$ pour $r > R_p$).

4.2.3. Calcul du champ de viscosité multi-domaine

Le champ de viscosité est déterminé à l'aide de la fonction Level Set calculée précédemment :

$$\begin{aligned} &\text{si } \alpha(x, \Gamma_s) < \varepsilon \text{ alors} \\ &\eta(x) = \eta_f \frac{\alpha(x, \Gamma_s)}{\varepsilon} + \eta_s \left(1 - \frac{\alpha(x, \Gamma_s)}{\varepsilon} \right) \\ &\varepsilon \geq h \end{aligned} \quad (17)$$

où h est la taille de maille du maillage. A partir du cas présenté à la Figure 115, on obtient le champ de viscosité figurant sur la Figure 117.

Les équations à résoudre sont décrite en (18) et résolues à l'aide d'un solveur de Stokes à viscosité hétérogène.

$$\begin{cases} \nabla \cdot (-pI) + \nabla \cdot \left(2\eta(x) \dot{\varepsilon} \left(\vec{u} \right) \right) = 0 \\ \nabla \cdot \vec{u} = 0 \end{cases} \quad (18)$$

avec $\eta(x)$ le champ de viscosité décrit par l'équation (17).

Sur les parois extérieures du domaine Ω , on impose les conditions aux limites de Dirichlet. Le problème variationnel, sur tout le domaine de calcul Ω , s'écrit :

$$\begin{aligned} &\text{Trouver } \left(\vec{u}, p \right) \text{ tel que } \forall \left(\vec{v}, q \right) \in H_0^1(\Omega) \times L^2(\Omega) \\ &\begin{cases} \int_{\Omega} 2\eta(\alpha) \dot{\varepsilon} \left(\vec{u} \right) : \dot{\varepsilon} \left(\vec{v} \right) d\Omega - \int_{\Omega} p \nabla \cdot \vec{v} d\Omega + \int_{\Gamma} \left(\underline{\underline{\sigma}} \cdot \vec{n} \right) \cdot \vec{v} d\Gamma = 0 \\ \int_{\Omega} q \nabla \cdot \vec{u} d\Omega = 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (19)$$

où $\eta(\alpha)$ est le champ de viscosité décrit par l'expression (17).

La résolution du système (19) consiste à calculer la solution non plus dans des espaces continus V et Q mais dans des espaces d'approximation de dimension finie V_h et Q_h . Le domaine Ω est décomposé en éléments tétraédrique noté K . Pour chaque élément K , nous associons des fonctions de base (ou fonctions d'interpolation) pour approcher $\left(\vec{u}, p \right)$ avec :

$$\begin{aligned} V_h &\subset V \\ Q_h &\subset Q \end{aligned} \quad (20)$$

Pour résoudre le champ de vitesse et pression, nous utilisons une méthode d'éléments finis mixte P1+/P1 [Basset (2006)]. Ceci signifie que la vitesse et la pression sont interpolées linéairement, et une fonction bulle est ajoutée pour enrichir l'espace fonctionnel en vitesse et répondre aux conditions de Brezzi Babuska. La vitesse et la pression sont représentées sur des éléments tétraédriques et son interpolation est linéaire. Les sous-espaces d'approximation (V_h, Q_h) s'expriment sous la forme :

$$\begin{aligned} V_h &= \bar{V}_h \oplus B_h \\ \text{où } \bar{V}_h &= \left\{ \vec{u}_h \in (C^0(\Omega))^3; \vec{u}_h|_K \in (P1(K))^3 \right\} \\ B_h &= \left\{ \vec{b}_h \in (C^0(\Omega))^3; \vec{b}_h = 0 \text{ sur } \partial K \text{ et } \vec{b}_h|_{K_i} \in (P1(K_i))^3, i=1,..4 \right\} \\ Q_h &= \left\{ p_h \in (C^0(\Omega)); p_h|_K \in (P1(K)) \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

Où $P1(K)$ est l'espace des polynômes de degré inférieur ou égal à 1 sur l'élément K , ∂K est la frontière de l'élément K et $(K_i)_{i=1,..4}$ est la décomposition du tétraèdre K en quatre sous tétraèdres.

La viscosité est également discrétisée telle que $\eta_h \in \{C^0(\Omega); \eta_h|_K \in (P1(K))\}$

Finalement, la formulation faible discrétisée est :

$$\begin{aligned} \text{Trouver } (\vec{u}_h, \vec{b}_h, p_h) &\in (\bar{V}_h, B_h, Q_h) \text{ tel que } \forall (\vec{v}_h, \vec{w}_h, q_h) \in (\bar{V}_h, B_h, Q_h) \\ \left\{ \begin{aligned} \int_{\Omega} 2\eta_h \dot{\varepsilon}(\vec{u}_h) : \dot{\varepsilon}(\vec{v}_h) d\Omega - \int_{\Omega} p_h \nabla \cdot \vec{v}_h d\Omega + \int_{\Gamma} \left(\underline{\underline{\sigma}} \cdot \vec{n} \right) \cdot \vec{v}_h d\Gamma &= 0 \\ \int_{\Omega} 2\eta_h \dot{\varepsilon}(\vec{u}_h) : \dot{\varepsilon}(\vec{w}_h) d\Omega - \int_{\Omega} p_h \nabla \cdot \vec{w}_h d\Omega + \int_{\Gamma} \left(\underline{\underline{\sigma}} \cdot \vec{n} \right) \cdot \vec{w}_h d\Gamma &= \\ \int_{\Omega} q_h \nabla \cdot \vec{u}_h d\Omega &= 0 \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (22)$$

La viscosité est de type P1 donc elle est définie au nœud, ce qui permettra d'observer un champ de viscosité continue dans la transition entre les deux domaines, comme le montrent la Figure 117 et la Figure 118.

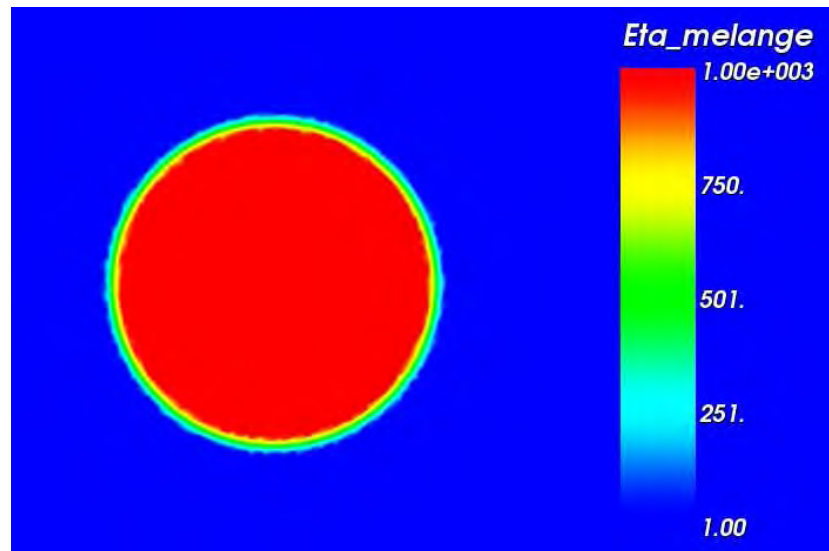


Figure 117 : Champ de viscosité associé à la fonction level Set présentée sur la Figure 115. ($\eta_s/\eta_f = 1000$)

La Figure 118 montre le détail d'une partie du maillage. On remarque que, pour obtenir une transition continue, il est nécessaire d'utiliser un nombre de mailles suffisant pour la décrire.

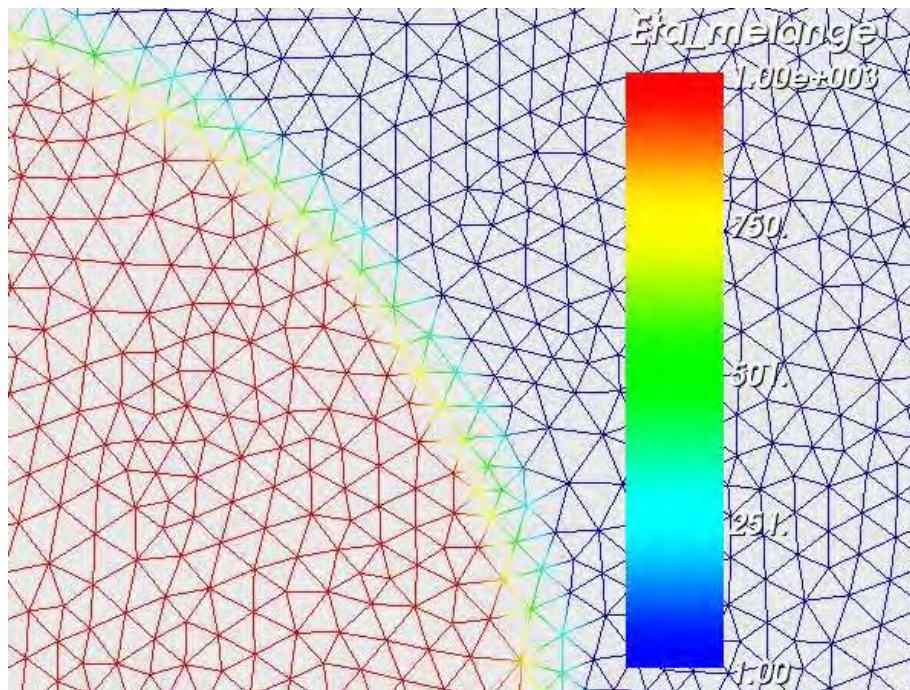


Figure 118 : Détail du champ de viscosité présenté Figure 117 (la courbe orange représente l'isovaleur 0 de la fonction distance).

Dans le cas présenté Figure 118, le rapport $\eta_s/\eta_f = 1000$. Les valeurs des viscosités sont ici choisies à titre d'exemple, on étudiera leur influence dans le paragraphe 5.2.1.

4.2.4. Le déplacement des particules

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que le calcul du champ de vitesse est réalisé en tout point du domaine fluide et solide. Cependant, nous n'avons pas encore considéré l'évolution du domaine solide, ou plus exactement, le déplacement des particules dans le fluide. Pour cela, on utilise une méthode de transport particulaire. Cette méthode consiste à déplacer individuellement les particules, puis à initialiser la fonction Level Set. Le principe est le suivant :

- Calcul du champ de vitesse \vec{u}
- Calcul de la position des particules au pas de temps suivant

$$\vec{X}(t + dt) = f\left(\vec{X}, dt, \vec{u}(x, t)\right) \quad \forall t \in [0, t_{fin}]$$
- Actualisation de la fonction distance

Aussi, pour effectuer le transport, il reste à préciser le calcul de $\vec{X}(t + dt)$. Modélisant des sphères, nous n'avons besoin que de la vitesse au centre de la particule pour calculer sa nouvelle position $\vec{X}(t + dt)$. La vitesse au centre est simplement obtenue par interpolation du champ de vitesse fluide $\vec{u}(x(t)) = \vec{u}(X(t), t)$. Plusieurs schémas numériques ont été testés pour le déplacement des particules.

4.2.4.1. Déplacement des particules par un schéma explicite

C'est la méthode proposée par Megally (2005) pour déplacer les particules. Le déplacement d'un point est effectué à l'aide d'un schéma d'Euler explicite :

$$\vec{X}(t + dt) = \vec{X}(t) + \Delta t \times \vec{u}(X(t)) \quad (23)$$

où $\vec{u}(X(t))$ est la vitesse du centre de la particule et Δt est le pas de temps de l'incrément.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle est rapide. Cependant, le déplacement se fait suivant la tangente au champ de vitesse. Aussi, dans le cas d'un champ de vitesse rotationnel, on constate que la particule s'éloigne peu à peu de sa trajectoire initiale. Cet aspect sera traité dans le chapitre suivant.

4.2.4.2. Déplacement des particules par un schéma implicite

Au pas de temps t , la position de la particule est $\vec{X}(t)$ et la vitesse associée est $\vec{u}(\vec{X}(t))$. Le déplacement des particule va alors se faire suivant un schéma d'ordre 2 tel que :

$$\vec{X}(t+dt) = \vec{X}(t) + \frac{1}{2} \left(\vec{u}(\vec{X}(t), t) + \vec{u}(\vec{X}(t+dt), t) \right) \times \Delta t \quad (24)$$

Pour chaque incrément de temps, on résout itérativement l'algorithme suivant :

- Initialisation de la position :

-> $\vec{X}_{k=0} = \vec{X}(t)$ où k est l'itération et t le temps initial

- Tant que $\left\| \vec{X}_k - \vec{X}_{k-1} \right\| > \varepsilon$

Calcul de la nouvelle position de la particule

-> $\vec{X}_k = \vec{X}(t) + \frac{1}{2} \left(\vec{u}(\vec{X}(t), t) + \vec{u}(\vec{X}_{k-1}(t), t) \right) \times \Delta t$

-> $k \rightarrow k+1$

Il y aura convergence lorsque $\vec{X}^{k-1} \approx \vec{X}^k$, ce qui implique que $\vec{u}(\vec{X}^k) \approx \vec{u}(\vec{X}^{k+1})$. En pratique, la convergence est atteinte après une ou deux itérations. La Figure 119 récapitule le principe du déplacement de la particule par un schéma implicite. Cette méthode implicite présente l'avantage d'être rapide et de permettre le déplacement des particules suivant un arc de cercle dans un champ de vitesse rotationnel.

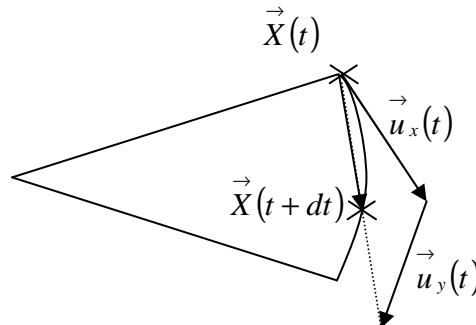


Figure 119 : Représentation du déplacement d'une particule par un schéma implicite

4.3. Evolution de la dynamique d'une particule solide à la dynamique d'un agglomérat

Dans ce paragraphe, nous présenterons le modèle utilisé pour représenter un agglomérat constitué d'un assemblage de particules.

4.3.1. Régime hydrodynamique et non hydrodynamique

Lorsque la concentration en charges devient importante, ou simplement lorsque les charges ont des propriétés particulières, il existe des interactions entre les particules qui ne sont pas liées à la présence de fluide : on parle d'interactions non hydrodynamiques. Elles peuvent être de nature répulsive [Beaume (2007)] ou, comme dans le cas que l'on considère ici, attractives/répulsives. Glowinski et al. (1999), Diaz-Goano et al. (2003), Beaume (2007) modifient la formulation variationnelle pour prendre en compte ces interactions.

4.3.2. Evolution de plusieurs particules en régime hydrodynamique

4.3.2.1. Cas de deux particules

Megally (2005) présente les résultats numériques de la modélisation du mouvement de deux sphères soumises à un écoulement de cisaillement de Couette. Du fait de la perturbation du champ de vitesse, les deux sphères ne se heurtent pas mais s'évitent. Ce comportement des particules est induit par les forces hydrodynamiques de courtes portées. Ces résultats sont présentés sur la Figure 120.

Les interactions de courtes portées interviennent lorsque deux particules sont très proches. D'un point de vue numérique, ces interactions peuvent s'exprimer à l'aide de la théorie de la lubrification [Yamane et al. (1994), Fan et al. (1998), Joung et al. (2002)]. Dans ce cas, on considère que le mouvement du fluide s'effectue dans un canal étroit entre les particules. C'est le fluide coincé entre les particules qui impose l'écoulement : on parle de régime lubrificationnel. Cette approche garantit une couche de fluide entre les particules afin d'éviter leur chevauchement, qui n'ont aucune signification physique. La difficulté de cette méthode est d'avoir un maillage suffisamment raffiné entre les particules pour permettre un calcul correct des forces de lubrification mises en jeu.

Glowinski et al. (1999) et Diaz-Goano et al. (2003) traitent le problème des collisions entre des sphères différemment. En effet, ils modélisent les interactions de courtes portées via des forces de répulsions. La force exercée est à la fois fonction de la distance entre les particules et de leur vitesse relative.

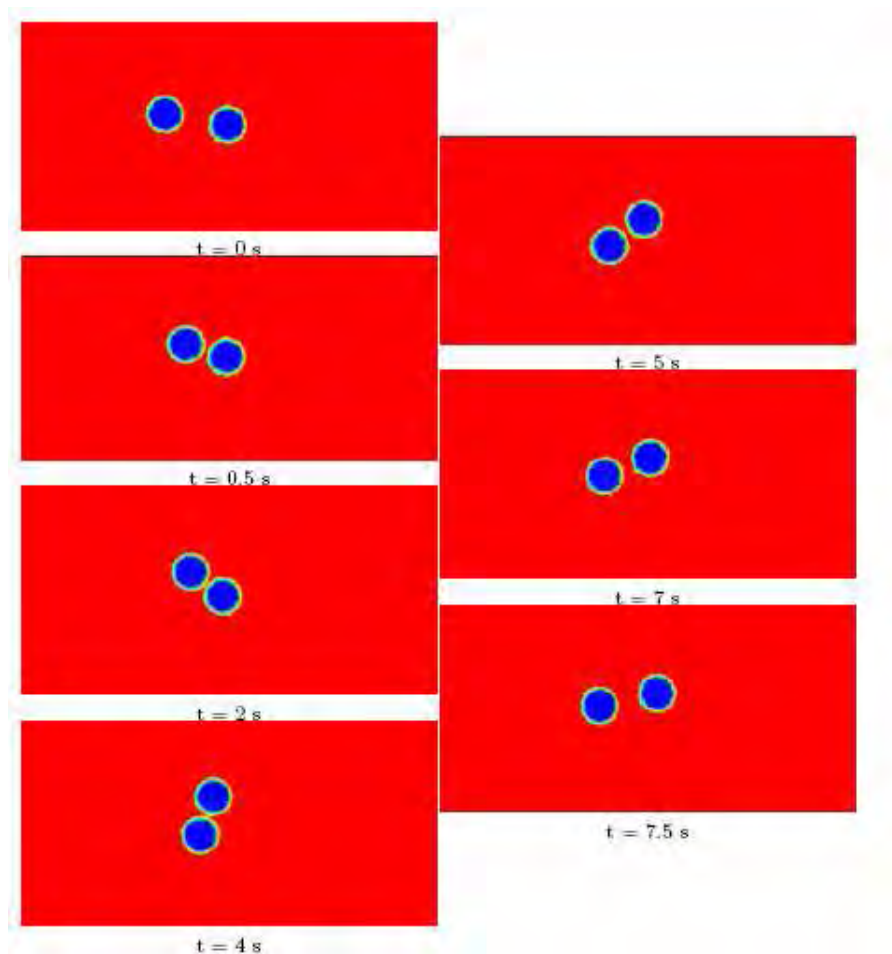


Figure 120 : Interactions hydrodynamiques entre deux sphères soumises à un écoulement de Couette. Résultats de simulation [Megally (2005)]

4.3.2.2. Cas de plusieurs particules

Beaume (2005) étudie l'écoulement de fluides fortement chargés et traite des problèmes des interactions hydrodynamiques de courtes portées. Il observe que, sans corrections, les particules se rapprochent et entrent en contact. Lorsque deux particules se chevauchent, elles restent en contact indéfiniment car elles forment un seul et même corps rigide, qui acquiert un mouvement de corps solide (Figure 121).

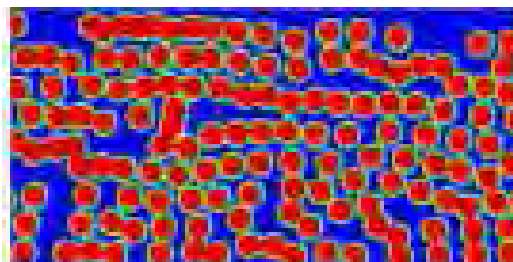


Figure 121 : Exemple de particules qui se chevauchent et forment un corps rigide indéformable [Beaume (2005)]

4.3.3. Représentation d'un ensemble de particules : l'agglomérat

Dans notre étude, on cherche à modéliser un agglomérat sphérique composé d'un assemblage de sous-domaines sphériques. Dans le but de simplifier les appellations, nous appellerons l'assemblage de particules agglomérat, et les sous-domaines composant l'agglomérat particules.

Le phénomène d'agglomération des particules observé et décrit par Beaume (2005) est assez proche de la cohésion qui existe entre deux particules. La seule différence concerne la possibilité d'éloignement des particules : dans les simulations de Beaume (2005), les particules restent indéfiniment collées, comme le montre la Figure 121, car le coefficient de pénalisation, apparenté à une viscosité solide, est trop important. Nous avons donc eu l'idée de modifier la viscosité multi-domaine utilisée par Megally (2005) pour permettre le décollement des particules.

Dans ce paragraphe, après avoir présenté brièvement les forces, nous décrirons le modèle de forces mis en place.

4.3.3.1. Les forces

Une particule solide, qui se déplace dans un écoulement, subit une action du fluide qui va déterminer sa trajectoire. Le mouvement du fluide newtonien incompressible satisfait les équations de Stokes, tandis que le mouvement de la $i^{\text{ème}}$ particule est décrit par l'équation de Langevin, qui peut s'écrire sous la forme :

$$m \frac{d \vec{U}_i}{dt} = \sum \vec{F}_{hi} + \sum \vec{F}_{cij} + \vec{F}_{di} \quad (25)$$

avec \vec{U}_i la vitesse du centre de la particule i de masse m .

\vec{F}_{hi} est la force hydrodynamique agissant sur la particule i . Elle est créée par le mouvement relatif entre la particule et le fluide.

\vec{F}_{cij} est la force de cohésion agissant sur la particule, causée par les j particules voisines environnant la $i^{\text{ème}}$ particule. C'est une force inter-particulaire non hydrodynamique.

\vec{F}_{di} est la force de traînée exercée par la particule sur le fluide environnant.

On ne donne ici qu'une rapide description des forces en présence, leur expression est détaillée notamment dans Megally (2005).

Plusieurs auteurs [Thornton et al. (1996), Higashitani et al. (2001), Fanelli et al. (2006a et b)] utilisent la méthode des éléments discrets (DEM) mise en place par Cundall et Strack (1979) pour

modéliser les forces inter-particulaires. Cette méthode consiste à résoudre l'équation de l'équilibre des forces et étudier le comportement des particules. Cependant, cette méthode ne permet pas un couplage fort entre les interactions fluide – particules, contrairement à notre approche.

4.3.3.2. Le modèle de forces

Le principe de la méthode utilisée dans ce travail est d'appliquer un champ de viscosité linéaire sur une bande située autour de chaque particule. La largeur de cette bande est caractérisée par un rayon, que l'on appellera rayon d'interaction, et qui sera noté R_i . La Figure 122 présente l'évolution de la viscosité pour une particule de rayon R_p , qui comporte une bande de liaison de rayon R_i .

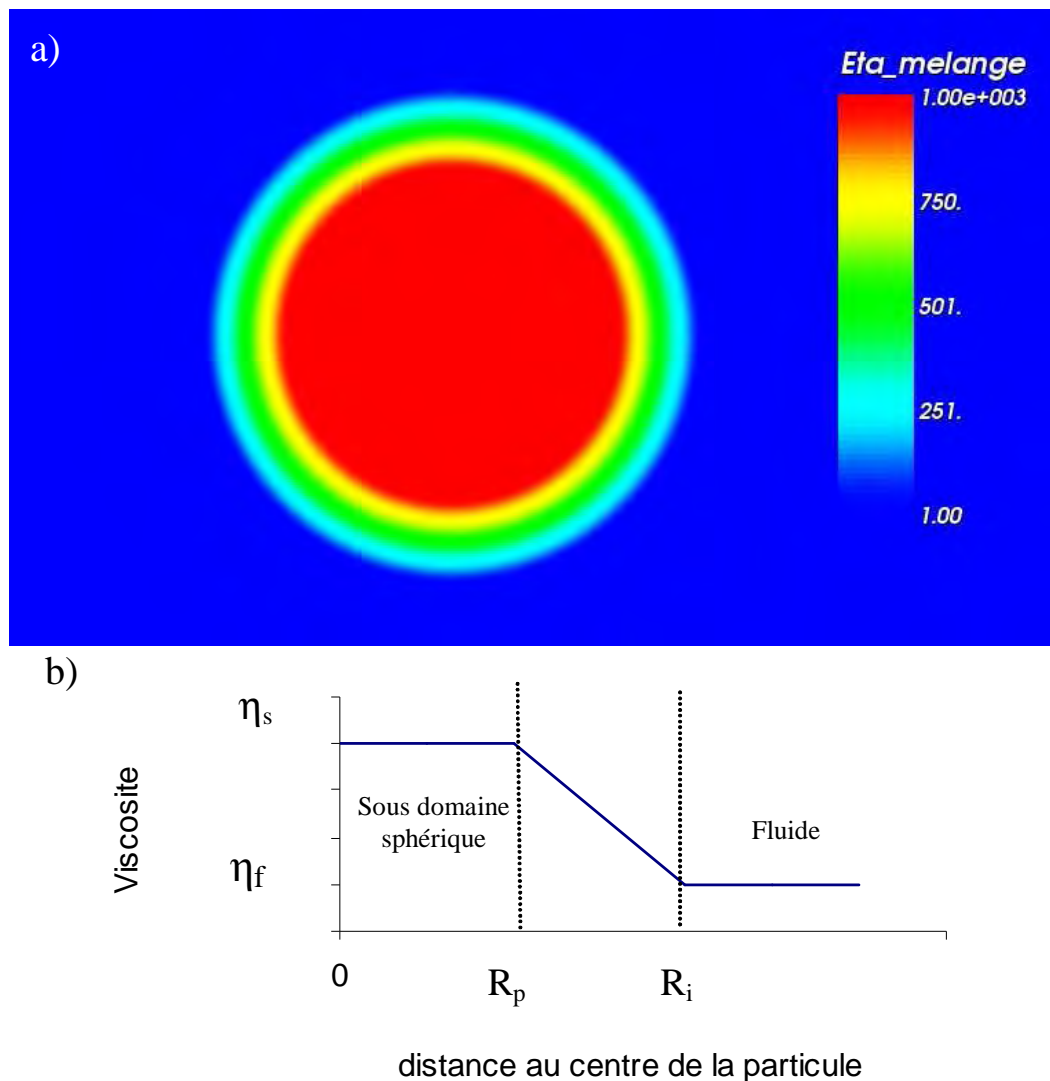


Figure 122 : Représentation de la viscosité dans le cas d'un sous-domaine sphérique immergé dans un fluide (R_p rayon de la particule, R_i rayon de la zone d'interaction, η_s viscosité dans la particule pour $r < R_p$, η_f viscosité dans le fluide).

La viscosité η_s appliquée dans la particule de rayon R_p est constante. Sa valeur est supérieure

à celle du fluide, ce qui permet de pénaliser la déformation de la particule. Dans la bande de recouvrement, située entre R_p et R_i , la viscosité évolue linéairement de la viscosité de la particule η_s à la viscosité du fluide η_f . Au delà de R_i , la viscosité est celle du fluide.

Dans le cas d'un assemblage de particules, le champ de viscosité devient plus complexe. Il s'écrit :

$$\begin{cases} \eta = \eta_f & \text{dans le fluide} \\ \eta = \eta_s & \text{dans la particule} \\ \eta = \eta_l & \text{dans la zone d'interaction} \end{cases} \quad (26)$$

η_l suit une loi linéaire décrite par l'équation suivante :

$$\eta_l = \left(1 - \frac{\alpha(x, \Gamma_s)}{R_i}\right) \eta_s + \eta_f \left(\frac{\alpha(x, \Gamma_s)}{R_i}\right) \quad (27)$$

Le principe de cette méthode est d'appliquer une force équivalente à un frottement. L'adhésion entre deux particules sera due à la superposition de leurs zones d'interactions. Plus on s'éloigne dans cette zone, moins le travail à fournir pour séparer les particules est important. La Figure 123 présente l'exemple d'un agglomérat formé de 4 particules sphériques, liées entre elles par une viscosité de liaison.

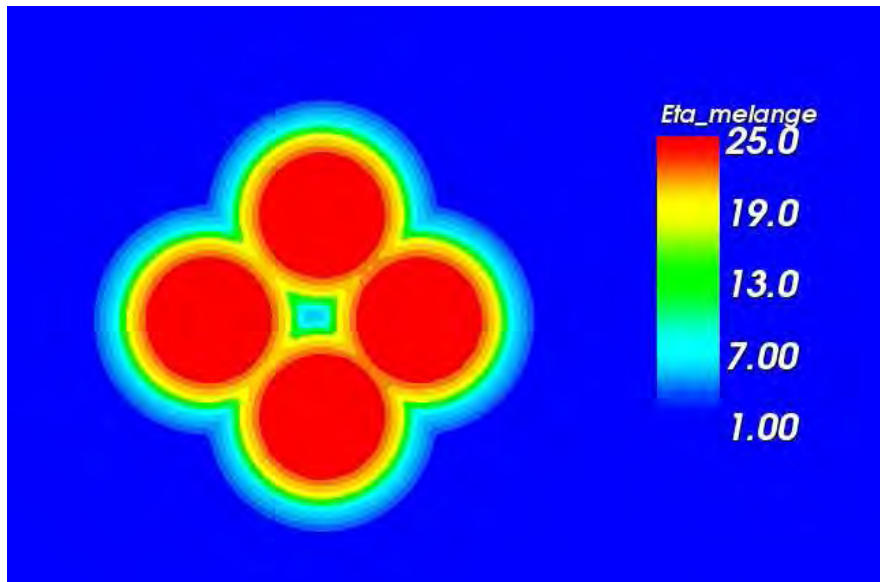


Figure 123 : Exemple de l'assemblage de 4 particules liées par un viscosité de cohésion. Représentation du champ de viscosité (En rouge : le cœur de la particule de rayon R_p , en bleu : le fluide)

Le niveau de cohésion d'un agglomérat dépendra de la valeur de la viscosité à l'intersection des zones d'interactions. Aussi, il est important que les zones de transition de viscosité soient décrites

par un nombre suffisant d'éléments. Afin de trouver un compromis entre les temps de calculs, alourdi par des maillages de grandes tailles, et la précision de la force de cohésion, nous avons choisis de décrire la transition par trois éléments dans l'épaisseur.

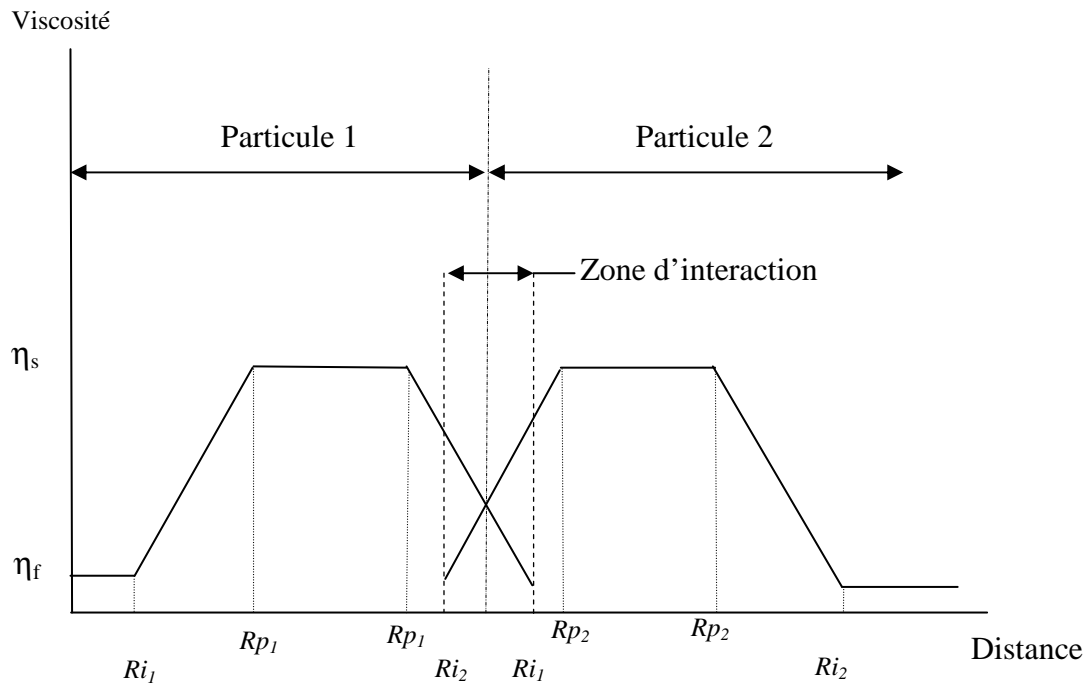


Figure 124 : Coupe du champ de viscosité de deux particules dont les zones d'interaction sont superposées. (R_p rayon de la particule, R_i rayon de la zone d'interaction).

La Figure 124 présente une coupe représentant la viscosité de deux particules liées entre elles par une viscosité de cohésion. La liaison est effectuée par la superposition de leur zone d'interaction. Sur cet exemple, on constate que le niveau de cohésion dépendra de la « pente » de la viscosité d'interaction.

La Figure 125 montre, plus précisément, le champ de viscosité dans la zone d'interaction décrit par l'équation (18). Sa valeur dépend de la fonction distance pour une population de particules, décrite par l'équation (16). Par conséquent, la valeur de la viscosité à un point P , appartenant à la zone d'interaction, est la valeur de la viscosité de la particule la plus proche de ce point.

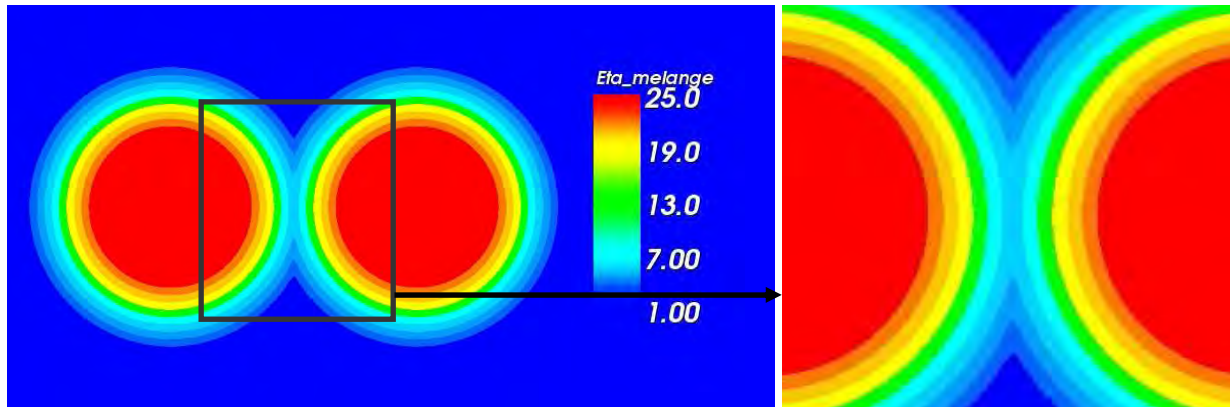


Figure 125 : Valeurs du champ de viscosité dans la zone d'interaction

Dans la suite, il sera nécessaire d'ajuster la valeur des paramètres η_s , η_f , R_i , R_p afin d'obtenir le comportement attendu. Cette étude sera présentée dans le paragraphe 5.2.3.

4.3.3.3. Relation force d'adhésion – viscosité

On peut établir une relation entre l'énergie d'adhésion et la viscosité. Pour cela, on note :

- A l'énergie de liaison
- η la viscosité de liaison que l'on applique
- E la distance de recouvrement telle que $E = R_i - R_p$

E étant la distance de recouvrement, il faut un déplacement au maximum égal à E pour détacher deux particules.

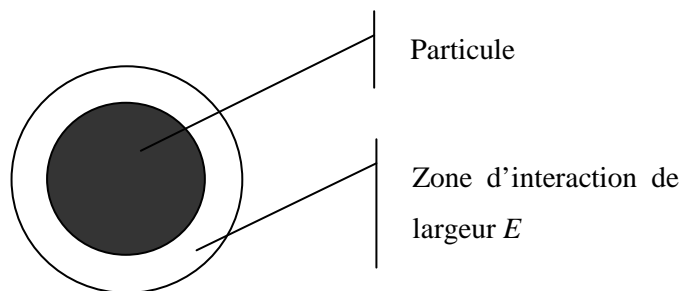


Figure 126 : Représentation d'une particule

Les particules se détacheront si l'on applique une vitesse v , pendant un temps t . On aura alors un déplacement U tel que:

$$U = v \times t = E \quad (28)$$

Soit,

$$\frac{1}{t} = \frac{v}{U} = \frac{v}{E} \quad (29)$$

La puissance dissipée est alors :

$$\eta \times \left(\frac{v}{E} \right)^2 \times S = \eta \times \left(\frac{1}{t} \right)^2 \times S \quad (30)$$

avec η la viscosité décrite dans l'équation (27) et S la surface d'interaction entre deux particules.

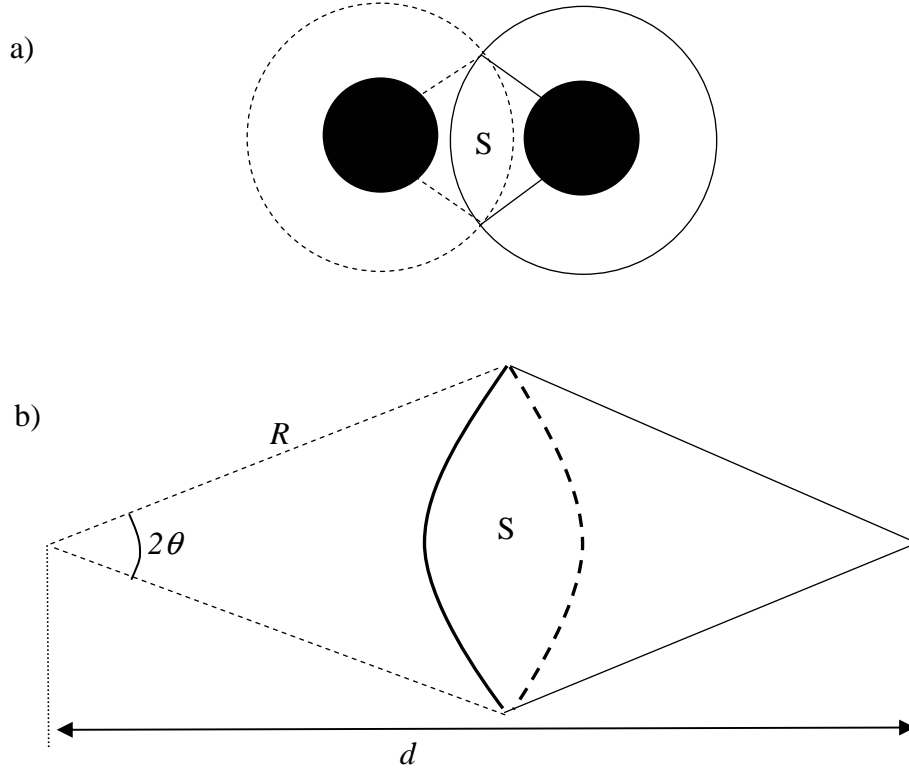


Figure 127 : Représentation des surfaces d'interaction de deux particules en 2D. a) Vue globale, b) Vue détaillée de la zone d'interaction.

La distance entre les deux centres des particules est notée d et le rayon des particules R_p . La surface d'interaction est calculée comme étant la surface d'une portion de cercle d'angle 2θ : $S_1 = \frac{\theta}{\pi} \times \pi R^2$, à laquelle on soustrait deux triangles de hauteur $d/2$ et d'hypothénus R : $\frac{d \times R \times \sin \theta}{2}$.

On trouve alors que la surface d'interaction est :

$$S = 2 \times \vartheta \times R_i^2 - d \times R_i \times \sin \vartheta \quad (31)$$

L'énergie maximale à fournir pour séparer deux particule est notée A et elle sera telle que :

$$A = \left(\left(1 - \frac{\alpha(x, \Gamma_s)}{R_i} \right) \eta_s + \eta_f \left(\frac{\alpha(x, \Gamma_s)}{R_i} \right) \right) \times \left(\frac{1}{t} \right)^2 \times S(E) \quad (32)$$

Les paramètres de ce modèle à ajuster seront : η_s , η_f , R_p , R_i . Ayant posé les bases du modèle permettant de simuler un agglomérat composé d'un assemblage de particules, nous allons décrire l'algorithme de calcul et le détailler.

4.4. Implémentation de la méthode numérique dans la Cimlib

Ce travail numérique s'appuie sur la librairie Cimlib, qui comporte des outils, développés au Cemef par le groupe CIM, servant à modéliser le mouvement de fibres et de charges sphériques dans un écoulement de cisaillement simple [Megally (2005), Laure et al. (2005), Valette et al. (2007)]. Cette librairie comporte des solveurs éléments finis utilisant une formulation mixte vitesse-pression P1+/P1, ainsi que des outils de génération de maillages non structurés 2D et 3D (mailleur MTC). Les méthodes numériques mises en place pour un fluide ont été étendues à plusieurs fluides. Ces techniques, développées par Daboussy (2000), peuvent être utilisées pour des fluides de viscosités différentes et permettent ainsi d'étudier le comportement de charges immergées dans un polymère liquide.

4.4.1. Algorithme de calcul

Les différentes étapes permettant la modélisation du comportement d'un agglomérat dans un écoulement de cisaillement sont présentées sur la Figure 128.

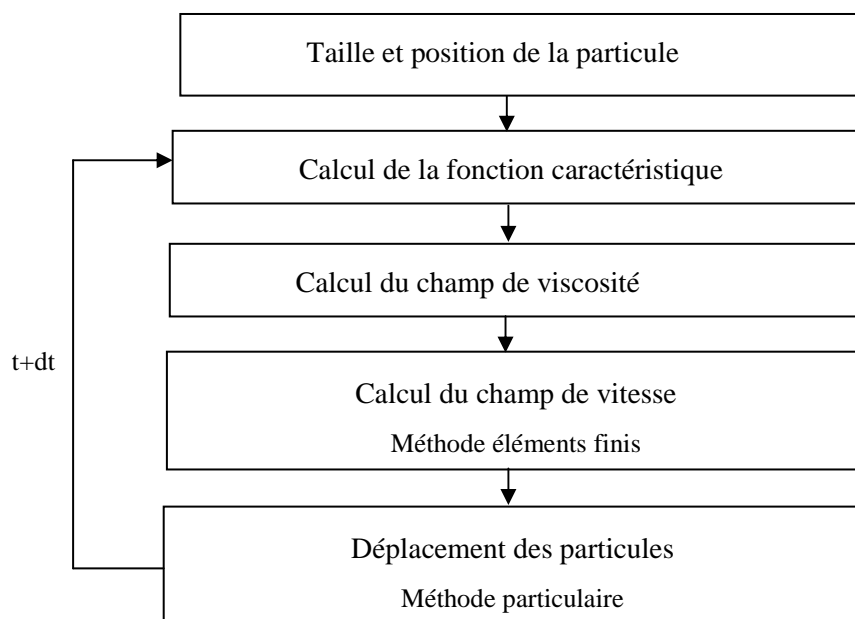


Figure 128 : Principe du déplacement d'une particule dans un écoulement

- 1) A l'instant initial, définition de la position des particules en déclarant leur centre dans un maillage de noeuds, sans élément.
- 2) Calcul de la fonction caractéristique à l'aide de la fonction Level Set.
- 3) Calcul du champ de viscosité.
- 4) Calcul du champ de vitesse en tout point du domaine fictif, en prenant en compte le champ de viscosité calculé à l'étape 3.
- 5) Déplacement des particules par une méthode particulaire. Pour cela, on interpole la vitesse du domaine fictif au centre des particules, grâce à des outils disponibles dans la Cimlib. Chaque particule est gérée indépendamment.

4.4.2. Représentation des domaines

Le principe de cette étude est de travailler avec un maillage du domaine total Ω . C'est un maillage de type eulérien. Sa géométrie est simple. Les champs de vitesse et de pression sont calculés sur ce maillage.

L'agglomérat est un ensemble de particules, qui sont représentées par des points. Leur vitesse est interpolée à partir du maillage du domaine Ω . A chaque pas de temps, les particules sont déplacées à l'aide d'une méthode particulaire. L'influence de la topologie de l'agglomérat fera l'objet du paragraphe suivant. Dans la librairie Cimlib, l'ensemble des particules peut être représenté par un maillage de noeuds, sans élément.

4.4.3. Nuage de particules constituant l'agglomérat

4.4.3.1. Construction de l'agglomérat

La construction de l'agglomérat consiste à choisir le nombre de particules le constituant et leur disposition les unes par rapport aux autres.

La première morphologie étudiée est celle d'un agglomérat constitué de particules alignées, ou réparties non uniformément. Dans la librairie Cimlib, ceci consiste à mailler une disque (ou une sphère en 3D) à l'aide d'un mailleur. La Figure 129 présente la fonction distance correspondant à un agglomérat de ce type. Le maillage de l'agglomérat étant uniquement composé de noeuds, la seule façon de le visualiser est de représenter les champs qui lui sont associés, tels que la fonction distance ou le champ de viscosité.

Une seconde morphologie étudiée est celle d'un agglomérat dont les particules sont réparties de façon aléatoire. Dans la librairie Cimlib, cela consiste à générer le maillage, non structuré, d'une boîte englobant l'agglomérat. La taille de maille choisie correspond à l'espace inter-particulaire

souhaité. Puis, connaissant le centre de l'agglomérat et son rayon, on conserve uniquement les noeuds qui se situent dans la zone correspondant à ce domaine. La Figure 130 présente un exemple d'un agglomérat de ce type. Comme précédemment, on le visualise à l'aide de la fonction distance.

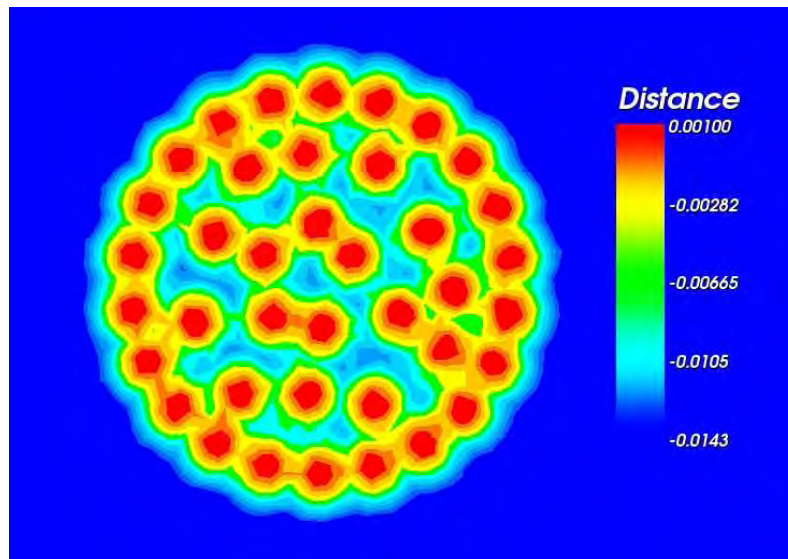


Figure 129 : Fonction distance représentant un agglomérat constitué de 39 particules. Maillage généré à partir d'un disque.

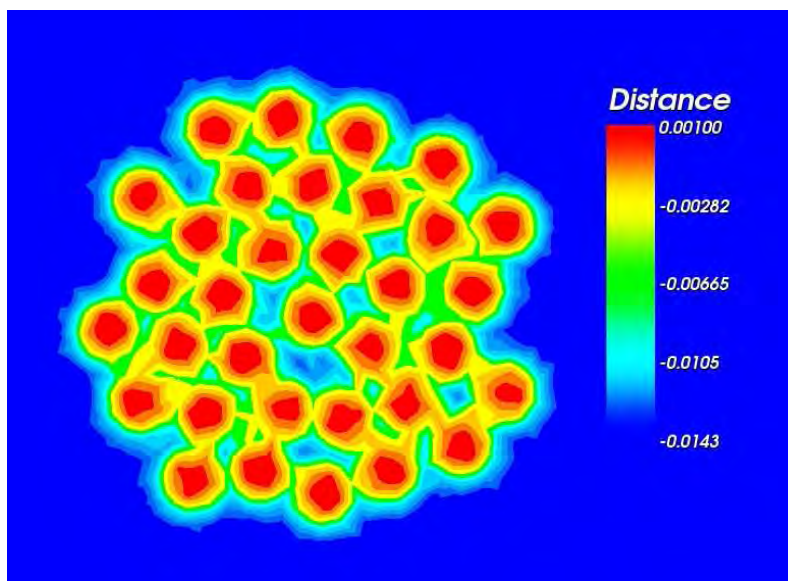


Figure 130 : Fonction distance représentant un agglomérat constitué de 34 particules. Maillage réalisé à partir d'un maillage de géométrie carré, dont on a conservé les noeuds situés dans le domaine défini par un centre de coordonnées (0,5 ; 0,5) et de rayon 0,08

Nous étudierons l'influence de la topologie de l'agglomérat sur son comportement au paragraphe 5.2.1.2.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la méthode de simulation directe utilisée pour simuler le comportement d'un assemblage de particules. L'originalité de cette approche est qu'il n'est pas nécessaire d'exprimer, de manière explicite, l'ensemble des forces et interactions hydrodynamiques régissant le système pour déterminer son comportement. En effet, cette méthode permet de calculer directement les champs de vitesse et de pression d'un fluide en prenant en compte la présence de particules rigides. La condition de mouvement rigide du fluide situé dans les particules est obtenue en pénalisant sa déformation par une grande viscosité. Connaissant le champ de vitesse, les particules sont ensuite déplacées dans le fluide à l'aide d'une méthode particulière.

L'objectif de ce travail est d'étudier la dispersion d'un agglomérat immergé dans un fluide newtonien. Cet agglomérat est constitué d'un assemblage de particules sphériques et rigides. Ces particules sont liées entre elles par une viscosité de cohésion. Celle-ci est appliquée dans une bande de recouvrement située autour du cœur rigide de la particule. Dans cet espace, la viscosité évolue linéairement. Les paramètres permettant d'ajuster la force visqueuse sont la viscosité du fluide, la viscosité du cœur des particules, le rayon du cœur de la particule et la taille de la bande de recouvrement.

Ce modèle de simulation numérique directe permet de calculer le mouvement d'un assemblage de particules, soumis à un écoulement de cisaillement. C'est dans ce contexte que ce modèle sera utilisé dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Modélisation de la dispersion d'agglomérats

5. Modélisation de la dispersion d'agglomérats

Ce chapitre est dédié à la modélisation numérique de la dispersion d'un agglomérat soumis à un écoulement de cisaillement. L'objectif est de déterminer son comportement en étudiant la réduction de sa taille au cours du temps.

De nombreuses études portent sur la compréhension et la modélisation des phénomènes de dispersion de charges. Ces travaux reposent principalement sur des observations et des mesures expérimentales, souvent délicates et difficiles à mettre en œuvre. L'objectif de ce projet numérique est donc ambitieux. Dans un premier temps, l'objectif est d'établir un modèle d'agglomérat puis de déterminer sa cinétique de dispersion, à l'échelle microscopique. Ensuite, dans un second temps, le but sera d'appliquer cette loi cinétique dans l'écoulement d'un outil de mélange tel qu'un mélangeur interne, afin de prédire la répartition de charges à une échelle macroscopique. Ce travail de thèse porte sur la première partie de ce projet. Le travail présenté dans ce chapitre décrit la modélisation de la dispersion d'agglomérats et l'exploitation des simulations obtenues.

Dans une première partie, nous présenterons les mécanismes de dispersion, puis nous décrirons les modèles de dispersion établis expérimentalement et décrits dans la bibliographie. On s'intéressera ensuite à l'étude des paramètres du modèle d'interaction, présenté dans le chapitre précédent, afin de déterminer leurs influences sur le comportement de l'agglomérat. Une fois les paramètres fixés, nous présenterons et exploiterons la modélisation de la dispersion d'agglomérats, en s'appuyant sur les modèles expérimentaux. Enfin, dans une dernière partie, nous mettrons à profit l'ensemble de ce travail en modélisant la dispersion d'un agglomérat constitué de 1000 particules.

CHAPITRE 5 : Modélisation de la dispersion d'agglomérats

5.1. Etude bibliographique	169
5.1.1. Descriptions des mécanismes de dispersion	171
5.1.1.1. La rupture	171
5.1.1.2. L'érosion	172
5.1.1.3. Bilan sur les mécanismes de dispersion	172
5.1.2. Influence du taux de cisaillement sur les mécanismes de dispersion	173
5.1.3. Les lois d'érosion	175
5.1.3.1. Modèle de Kao et Mason (1975)	175
5.1.3.2. Modèle de Powell et Mason (1982)	176
5.1.3.3. Modèle de Rwei et al. (1991)	179
5.1.3.4. Modèle de Bohin et al. (1996)	182
5.1.3.5. Modèle de Scurati et al. (2002)	184
5.1.3.6. Modèle de Collin (2004)	186
5.1.3.7. Bilan sur les lois d'érosion	188
5.1.4. Etudes numériques de la dispersion	190
5.2. Déplacement des particules	194
5.2.1. Modèle de particule solide	194
5.2.1.1. Comportement d'une particule dans un écoulement de cisaillement	194
5.2.1.2. Influence de la topologie de l'agglomérat	196
5.2.1.3. Influence de la valeur de la viscosité solide sur le comportement de l'agglomérat	198
5.2.2. Influence du schéma de déplacement des particules	200
5.2.2.1. Schéma explicite	200
5.2.2.2. Schéma implicite	202
5.2.2.3. Conclusion	204
5.2.3. Forces d'adhésion	205
5.2.3.1. Mise en place d'une distance minimale d'interaction	206
5.2.3.2. Influence de la largeur de la zone d'interpénétration	210
5.2.3.3. Influence de la largeur de la bande d'interaction	213
5.3. Application à la dispersion d'agglomérats	216
5.3.1. Mécanismes de dispersion d'un amas	216
5.3.2. Etude de la cinétique de dispersion	218

5.3.2.1.	Influence du taux de cisaillement sur le mécanisme d'érosion	218
5.3.2.1.1.	Cas 2D.....	218
5.3.2.1.2.	Cas 3D.....	223
5.3.3.	Comportement d'un agglomérat constitué de 1000 particules	226
5.4.	Conclusion	229

5.1. Etude bibliographique

5.1.1. Descriptions des mécanismes de dispersion

La dispersion comporte deux mécanismes différents : la rupture et l'érosion. La rupture est un phénomène rapide qui casse les charges en quelques gros fragments. En revanche, l'érosion est un phénomène progressif, pendant lequel de petites particules sont arrachées de la surface des agglomérats, puis dispersées dans la matrice. L'érosion se traduit par une diminution du rayon des agglomérats au cours du temps.

La majorité des travaux, traitant de la dispersion d'agglomérats à l'échelle microscopique, reposent sur des observations expérimentales. La détermination des mécanismes de dispersion est difficile dans les outils de mélange, car l'écoulement est complexe et l'observation de la charge est délicate in-situ. Aussi, pour observer la charge dans un écoulement simple, les auteurs ont développé des outils de rhéo-optique. Grâce à cela, de nombreuses études ont été menées dans les liquides newtoniens [Rwei et al. (1990), Bohin et al. (1996), Seyvet (1999), Scurati et al. (2002), Astruc (2003), Collin (2004)]. Bohin et al. (1996) sont les premiers à observer les deux mécanismes de dispersion : l'érosion et la rupture.

5.1.1.1. La rupture

Le premier mécanisme de dispersion observé est la **rupture**. C'est un phénomène brutal et rapide pendant lequel la charge se casse en quelques gros fragments. Collin (2004) observe, à l'aide d'un rhéomètre optique, la rupture d'un agglomérat de noir de carbone. Un exemple est présenté sur la Figure 131. L'agglomérat tourne sur lui-même puis se rompt de façon rapide.

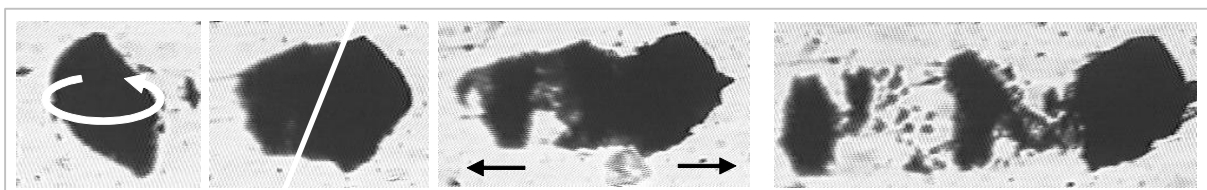


Figure 131 : Rupture d'un agglomérat de noir de carbone ($\dot{\gamma} = 4 \text{ s}^{-1}$, Rayon initial = 60 microns)

[Collin (2004)]

La matrice, dans laquelle la charge est en suspension, exerce des forces hydrodynamiques sur la surface de la charge qui provoquent sa rupture [Bolen et Colwell (1958), McKelvey (1962), Dizon (1976), Manas-Zloczower et al. (1982), Manas-Zloczower et Feke (1989)].

Sur le plan théorique, ce mécanisme de rupture des amas est étudié dans de nombreux travaux, présentés dans Leboeuf (2005). La rupture a lieu si la force hydrodynamique exercée sur la surface de la charge est supérieure à la force de cohésion de celle-ci. La Figure 132 en présente le concept.

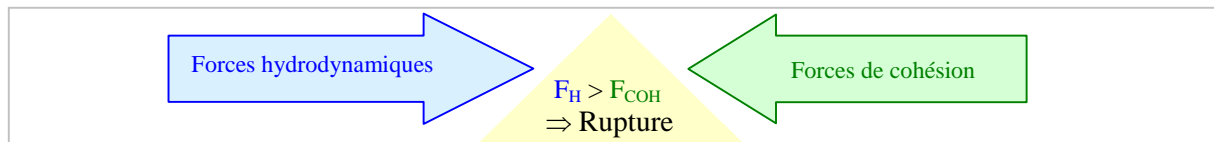


Figure 132 : Concept de base pour la rupture (Bolen et Colwell, 1958)

5.1.1.2. L'érosion

Le phénomène d'érosion est un phénomène lent et continu. L'érosion se traduit par une diminution du rayon des agglomérats au cours du temps. Les images sont présentées sur la Figure 133.

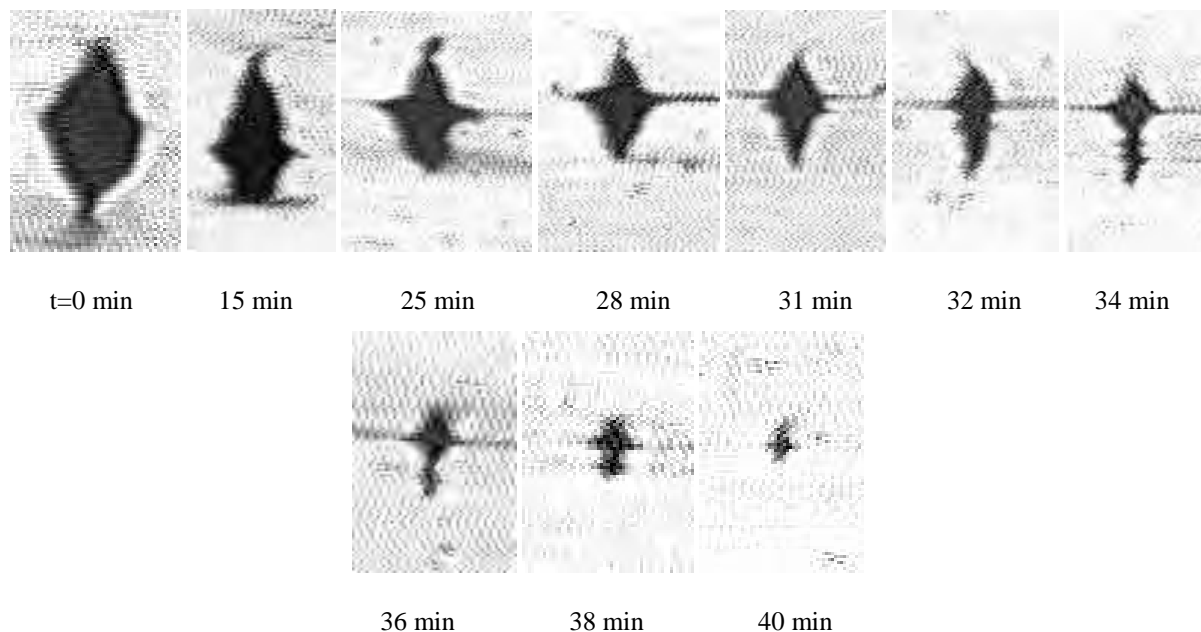


Figure 133 : Erosion d'un agglomérat de noir de carbone ($\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$, $\text{Rayon}_{\text{initial}} = 22 \text{ microns}$) [Collin (2004)]

Ce mécanisme se produit pour des contraintes hydrodynamiques plus faibles que celles de la rupture. Il consiste en le détachement de petits fragments à la surface, qui vont ensuite se disperser dans la matrice. Les modèles de cinétique d'érosion ont été élaborés à partir d'observations, dans des champs d'écoulement modèles, connus et bien définis. Nous détaillerons certains de ces modèles dans le paragraphe 5.1.3.

5.1.1.3. Bilan sur les mécanismes de dispersion

La dispersion des agglomérats se fait selon deux mécanismes : la rupture ou l'érosion. La rupture est un mécanisme rapide et brutal qui génère quelques gros fragments. L'érosion est un phénomène lent qui se traduit par le détachement de petits fragments de la surface de l'agglomérat. Ces deux mécanismes sont résumés sur la Figure 134.

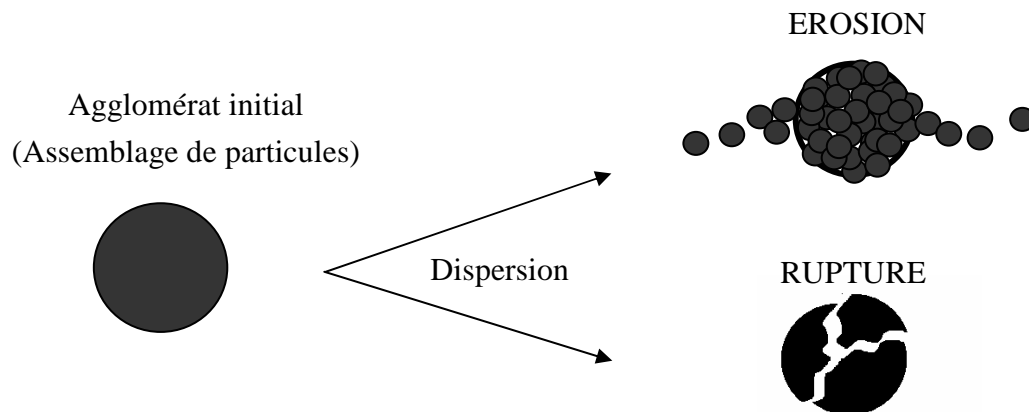


Figure 134 : Schéma des deux mécanismes de dispersion : la rupture, l'érosion

5.1.2. Influence du taux de cisaillement sur les mécanismes de dispersion

Rwei et al. (1990 et 1991) sont les premiers à observer l'existence de conditions critiques, différenciant les deux mécanismes de dispersion, grâce à l'observation de dispersion de noir de carbone dans une matrice de polydiméthylsiloxane (PDMS). Ils déterminent que la contrainte minimale d'érosion est inférieure à celle de la rupture. De plus, ils observent qu'une fois l'érosion commencée, elle se poursuit pendant des temps longs. En revanche, la rupture a lieu rapidement une fois que la contrainte de rupture est atteinte, puis le mécanisme s'arrête très rapidement.

Bohin et al. (1996), quant à eux, ont montré à partir d'observations expérimentales, sur des agglomérats de silice immergés dans une huile silicone (PDMS), qu'il existe une valeur critique de taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{cr}$, telle que :

- si $\dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_{cr}$, le mécanisme de dispersion activé est l'érosion,
- si $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{cr}$, le mécanisme de dispersion activé est la rupture. Ce mécanisme se produit dans des temps courts (< 2 s).

Ceci est illustré par les résultats présentés sur la Figure 135, représentant la distribution en taille des fragments détachés, en rupture et en érosion. Dans les deux cas, les agglomérats initiaux ont tous un diamètre identique de 1,7 mm. Le taux de cisaillement varie de 4,5 à 126,8 s⁻¹, ce qui implique une diminution du temps nécessaire pour que le mécanisme ait lieu. Les résultats sont présentés, par taux de cisaillement croissant, de la Figure 135a à la Figure 135g.

On constate que pour les faibles taux de cisaillement, compris entre 4,5 et 82,6 s⁻¹ (Figure 135a à la Figure 135d), l'agglomérat parent est toujours présent, cependant sa fraction en masse diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. Elle varie de 0,3 à 0,15 lorsque le taux de cisaillement évolue de 4,5 à 82,6 s⁻¹. Les auteurs parlent alors d'un mécanisme d'érosion. La taille des fragments détachés est comprise entre 0,01 et 0,9 mm. Les plus gros fragments représentent donc la

moitié du fragment parent. De plus, les temps d'essais sont très courts pour la plupart des cas (moins de 10 s, sauf pour le cas où le taux de cisaillement est le plus faible, le temps est alors de 260 s). Ces deux points semblent plutôt correspondre à la définition habituelle de la rupture, bien que les auteurs qualifient ce phénomène d'érosion.

Sur les graphiques présentés de la Figure 135e à la Figure 135g, le taux de cisaillement varie entre 104,6 et 124,8 s^{-1} , les temps d'essais sont courts (de 1 à 2 s au maximum). L'agglomérat parent n'est plus présent. Les auteurs assimilent ces mécanismes à de la rupture. Les fragments détachés ont des tailles comprises entre 0,01 et 0,08 mm. Ils sont donc de la même taille que dans les cas d'érosion présentés précédemment. Il semble donc que le paramètre discriminant les deux mécanisme est uniquement la présence ou non de l'agglomérat parent et non le temps de l'essai ou la taille des fragments détachés.

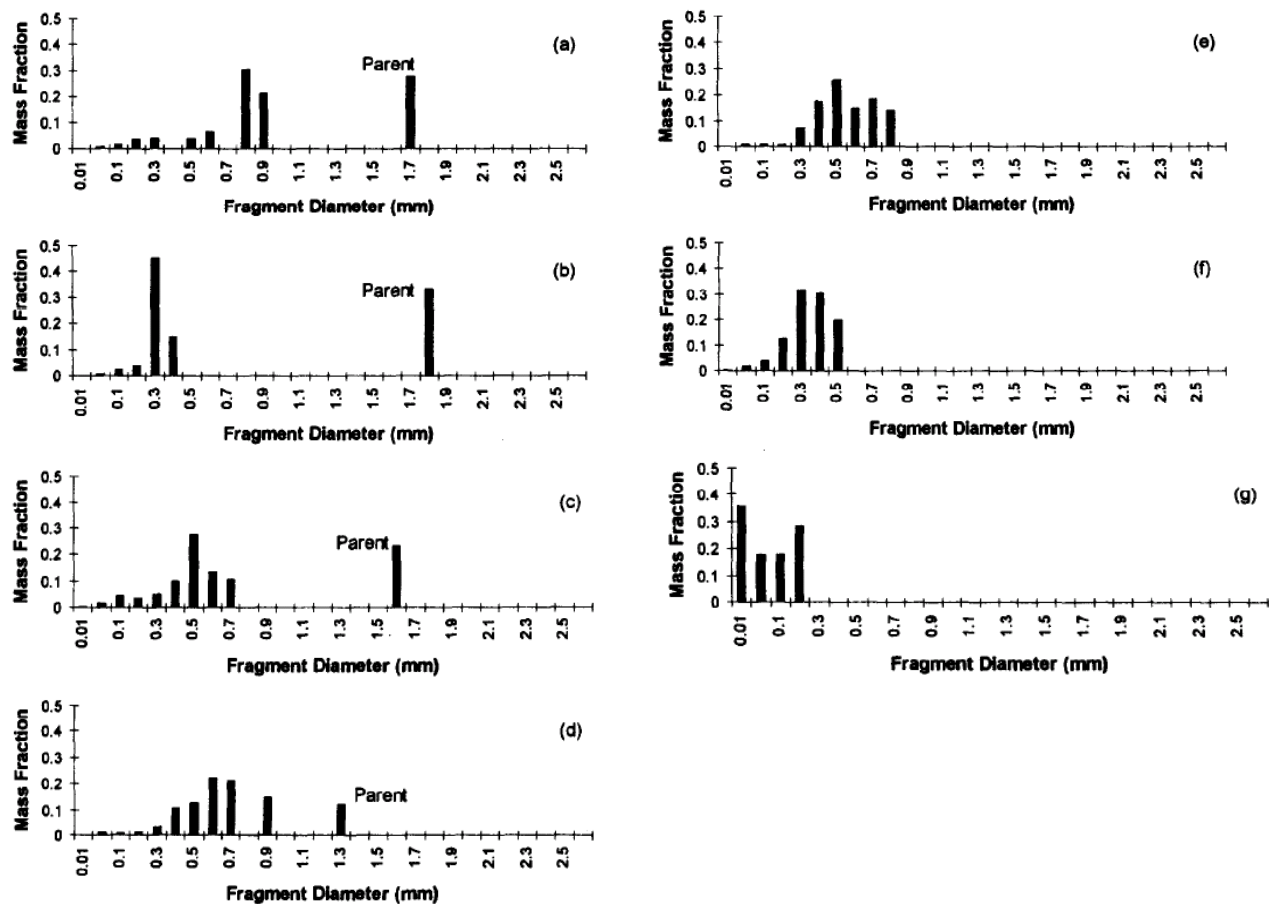


Figure 135 : Distribution en taille des fragments en fonction du taux de cisaillement pour des agglomérats de silice de 2,6 mm de diamètre dans une matrice PDMS de viscosité 10,2 Pa.s. Pour chaque histogramme, on précise le taux de cisaillement et le temps. a) 4.5 s^{-1} ; 260 s b) 27.9 s^{-1} ; 6.9 s ; c) 51.7 s^{-1} ; 0,215 s ; d) 82,6 s^{-1} ; 0,275 s ; e) 104,6 s^{-1} ; 0,215 s f) 126,8 s^{-1} ; 0,215 s g) 126,8 s^{-1} ; 1,8 s [Bohin et al., (1996)]

Cette étude montre bien l'effet du taux de cisaillement sur le déclenchement des mécanismes de dispersion, mais elle montre également la difficulté à classer précisément les phénomènes observés.

5.1.3. Les lois d'érosion

Plusieurs modèles ont été proposés à partir d'observations expérimentales. Nous présentons ici les principaux modèles d'érosion.

5.1.3.1. Modèle de Kao et Mason (1975)

Le phénomène d'érosion n'a été identifié qu'en 1990 par Rwei et al. Néanmoins, avant cette date, plusieurs auteurs avaient étudié l'évolution des mécanismes d'érosion au cours du temps. Mason et son équipe sont de ceux là.

En 1975, Kao et Mason étudient la dispersion d'agglomérats non cohésifs, formés de particules sphériques, dans des écoulements laminaires. Les agglomérats ont un diamètre de 3 mm. Ils sont composés de particules sphériques de PMMA de 100 microns. La matrice utilisée est une huile silicone de viscosité 10 Pa.s.

Des observations expérimentales ont été réalisées dans deux types d'écoulements : écoulement en cisaillement simple et écoulement élongationnel.

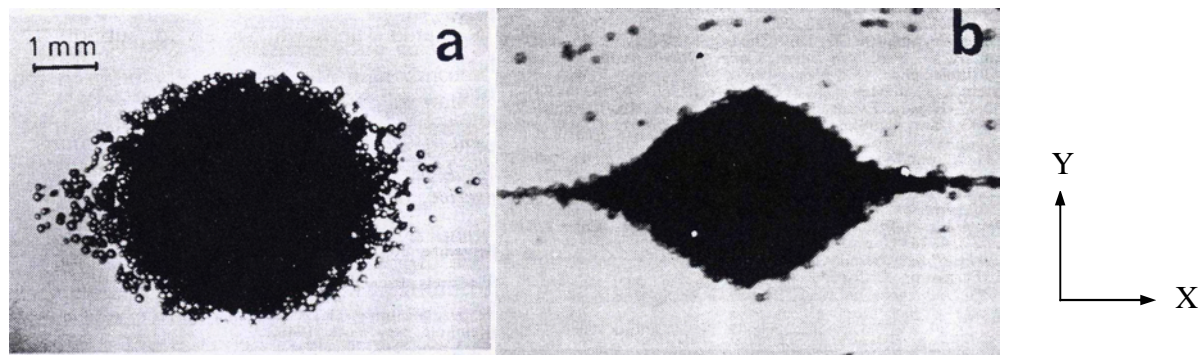


Figure 136 : Agglomérats a) dans un écoulement en cisaillement simple b) dans un écoulement élongationnel [Kao et Mason (1975)]

La Figure 136a présente le comportement de l'agglomérat, soumis à un écoulement de cisaillement simple. Il tourne sur lui-même. Au départ, il ne présente aucun signe de rupture ou de dispersion. Peu à peu, des particules sphériques se détachent de la périphérie, à 45° et 225° de l'axe OY, là où le taux de cisaillement est maximal.

Dans le cas de l'écoulement élongationnel (Figure 136b), pour un même taux de déformation que précédemment, l'érosion est plus rapide. Les sphères sont dispersées dans la direction de l'axe OX.

Pour exploiter les résultats expérimentaux, Kao et Mason (1975) font les hypothèses suivantes :

- le taux d'augmentation de fragments détachés de la périphérie de l'agrégat, N_t , est proportionnel à

la contrainte de cisaillement générée par le liquide soit $\frac{dN_t}{dt} \propto \eta \dot{\gamma}$.

- N_t est proportionnel au volume de fragments détachés, soit $N_t \propto N_0 - N_t \propto R_0^3 - R_t^3$

Les résultats expérimentaux obtenus sont exploités en traçant l'évolution de $R_0^3 - R_t^3$ en fonction de $\dot{\gamma}t$. (Au temps $t=0$, $R_t=R_0$)

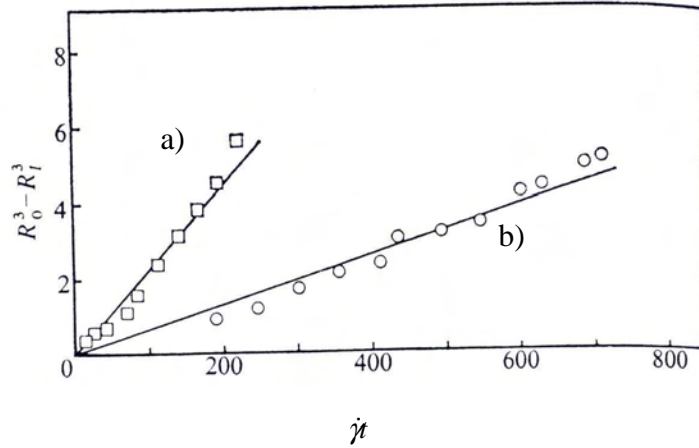


Figure 137 : Dispersion de sphères de PMMA a) champ élongationnel, b) cisaillement simple [Kao et Mason (1975)]

Les résultats obtenus sont interprétés par la loi suivante :

$$R_0^3 - R_t^3 = k_I \dot{\gamma}t \quad (33)$$

où R est le rayon moyen de l'agglomérat et k_I une constante sans dimension qui représente l'efficacité de la déformation.

La Figure 137 montre que le cisaillement simple est moins efficace que la déformation élongationnelle. Dans le cas élongationnel (cas a), pour un même taux de déformation, l'agglomérat se disperse plus vite. Dans ce travail, aucune étude n'a été faite sur l'influence de la taille des agglomérats ou de la contrainte sur la valeur de la constante k_I .

5.1.3.2. Modèle de Powell et Mason (1982)

Powell et Mason (1982) approfondissent l'étude de Kao et Mason (1975) et la généralisent, en travaillant avec un champ de cisaillement du type : $U_1=0$, $U_2=\lambda \times \dot{\gamma} \times X_3$, $U_3=\dot{\gamma} \times X_2$ avec $-1 \leq \lambda \leq 1$ et (O, X_2, X_3) repère orthonormé (Figure 138). λ est un paramètre sans dimension.

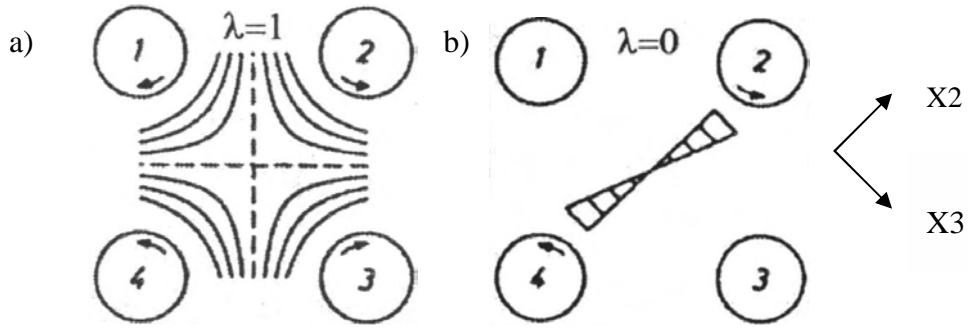


Figure 138 : Généralisation des champs de cisaillement a) $\lambda = 0$ pour un écoulement en cisaillement simple, $U_1=0, U_2=0, U_3=\dot{\gamma} X_2$ b) $\lambda = 1$ pour un écoulement en cisaillement pur. $U_1=0, U_2=\dot{\gamma} \times X_3, U_3=\dot{\gamma} \times X_2$ [Seyvet (1999)]

Powell et Mason (1982) reprennent les hypothèses proposées par Kao et Mason (1975) et les complètent : le taux de fragments qui se détache de la surface de l'agglomérat est proportionnel à la contrainte de cisaillement appliquée ainsi qu'à la surface de l'agglomérat, soit :

$$\frac{dN_t R^2}{dt} \propto \eta \dot{\gamma} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \quad (34)$$

où R est le rayon de l'agglomérat et a celui des agrégats composant l'agglomérat.

Par hypothèse, $a^3 d(NR^2)/dt$ est proportionnel à la perte de volume de l'agrégat dR^3/dt . La relation (34) devient après simplification :

$$\frac{d(R/R_0)}{dt} = -\hat{k}_2 \left(\frac{u_{i,j}}{(1+\lambda)\dot{\gamma}}, \phi_v, \frac{a}{R_0} \right) \frac{a}{R_0} \quad (35)$$

avec \hat{k}_2 une constante sans dimension qui donne l'influence du gradient de vitesse local $u_{i,j}$ et de la fraction volumique de particules ϕ_v sur le procédé de dispersion. R_0 est le rayon initial de l'agglomérat.

Pour que l'équation (35) soit valide, l'agglomérat doit rester sphérique afin que ses dimensions soient caractérisées par un rayon unique. La résolution de l'équation (35) en fonction du temps donne :

$$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = \hat{k}_2 \left(\frac{u_{i,j}}{(1+\lambda)\dot{\gamma}}, \phi_v, \frac{a}{R_0} \right) \frac{a}{R_0} (1+\lambda) \dot{\gamma} t \quad (36)$$

\hat{k}_2 est une constante sans dimension déterminée expérimentalement.

En cisaillement pur : $R_0 - R_t = 2\hat{k}_2 a \dot{\gamma} t$

En cisaillement simple : $R_0 - R_t = \hat{k}_2 a \dot{\gamma} t$

Powell et Mason (1982) comparent ce modèle théorique à des données expérimentales. Pour cela, ils étudient la dispersion d'agglomérats non cohésifs de 3 mm de diamètre et de fraction

volumique élevée (0,6). Ces agglomérats sont constitués d'agrégats de PS sphériques de 80 μm de diamètre. Les particules sont en suspension dans une huile silicone de viscosité 10 Pa.s.

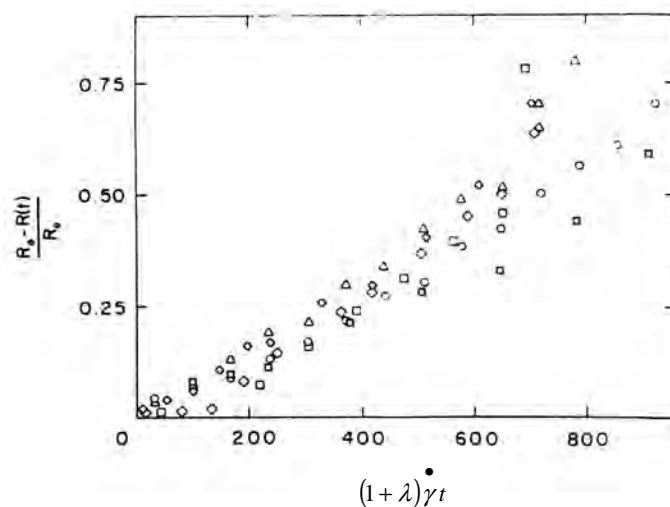


Figure 139 : Effet de la variation du taux de cisaillement sur la dispersion d'agglomérats non cohésifs dans un écoulement en cisaillement pur ($\lambda=1$). La fraction volumique et le rayon initial des agglomérats sont fixés. Les symboles correspondent aux taux de cisaillement suivants : (\circ) 0.11s^{-1} , (\square) 0.29s^{-1} , (\triangle) 0.17s^{-1} , (\oplus) 0.45s^{-1} , (\otimes) 0.68s^{-1} [Powell et Mason (1982)]

A partir des résultats expérimentaux, Powell et Mason (1982) font les remarques suivantes :

- pour $\lambda=0$ (Figure 140), et $\lambda=1$ (Figure 139), on observe une zone linéaire décrite par l'équation (36) pour les petites valeurs ($(1+\lambda)\dot{\gamma}t \leq 700$). Pour des valeurs plus importantes, les agglomérats ne sont plus sphériques donc l'équation (36) n'est plus valable.
- pour $\lambda=0$ (Figure 140) et $\lambda=1$ (Figure 139), dans la partie linéaire des courbes, le taux de cisaillement appliqué n'a pas d'influence sur la constante k_2 , ce qui est expliqué par le fait que les agglomérats sont non cohésifs.
- Sur la Figure 141, tous les paramètres sont fixés, seul le rapport a/R_0 varie (R_0 rayon initial de l'agrégat et a rayon des agrégats constituant l'agglomérat). En cisaillement simple, pour une augmentation de $2/3$ du rapport a/R_0 , la valeur de k_2 est multiplié par un facteur 60. En cisaillement pur, les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur.

Aucune étude n'a été faite sur l'influence de la fraction volumique sur le taux de dispersion k_2 . Donc, à fraction volumique constante, les résultats expérimentaux montrent que le taux de dispersion k_2 dépend uniquement du rapport a/R_0 . Concrètement, ceci signifie que si la taille des agrégats est constante, alors l'érosion est plus rapide pour les petits agglomérats.

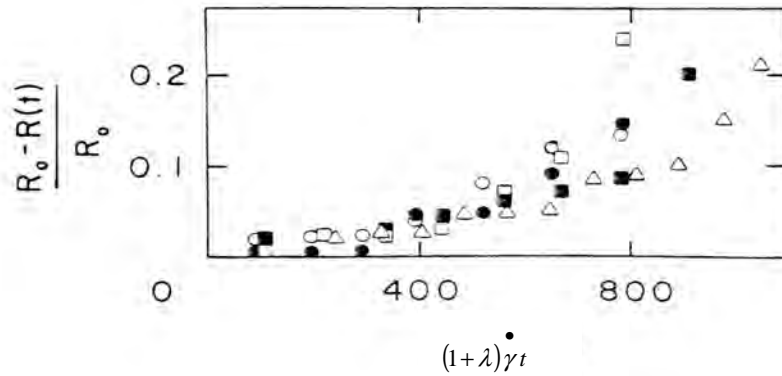


Figure 140 : Effet de la variation du taux de cisaillement sur la dispersion d'agglomérats non cohésifs dans un écoulement en cisaillement simple ($\lambda=0$). La fraction volumique et la rayon initial des agglomérats sont fixés. Les symboles correspondent aux taux de cisaillement suivants : (○), (●) $1.3s^{-1}$, (□), (■) $3.7s^{-1}$, (△) $0.54s^{-1}$ (Powell et Mason 1982)

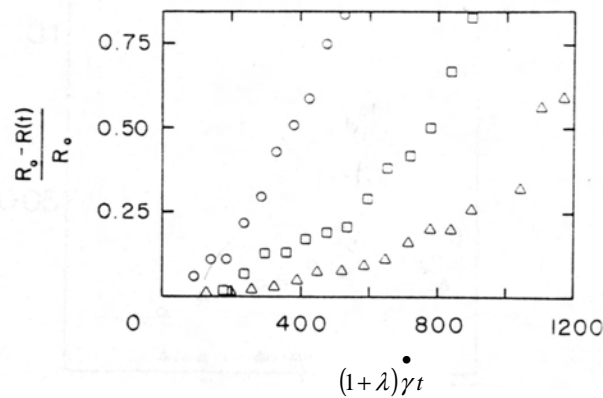


Figure 141 : Effet de la variation du rapport : rayon des agrégats a sur rayon initial de l'agglomérat R_0 , sur le procédé de dispersion en cisaillement simple ($\lambda=0$). La fraction volumique d'agrégats et les conditions d'écoulement sont fixés. Les symboles correspondent aux valeurs de a/R_0 suivantes : (○) $a/R_0=0.0275$, (□) $a/R_0=0.02$, (△) $a/R_0=0.0165$. (Powell et Mason, 1982)

Ces deux approches, proposées par Mason et al. (1975 et 1982), sont à la base des modèles de cinétique d'érosion. Pour notre étude, on utilisera du noir de carbone qui a une structure formée d'agglomérats cohésifs. Donc, nous nous intéresserons plus particulièrement aux modèles présentés dans la suite de ce travail.

5.1.3.3. Modèle de Rwei et al. (1991)

Rwei et al. (1991) s'appuient sur le travail réalisé par Powell et Mason (1982). Ils reprennent notamment l'hypothèse faite par ces auteurs selon laquelle le taux d'érosion serait proportionnel à la surface de l'agrégat et s'exprimerait selon l'expression suivante :

$$\frac{dN_t R^2}{dt} \propto \eta \dot{\gamma} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \quad (37)$$

En utilisant l'hypothèse simplificatrice selon laquelle :

$$a^3 \frac{dN_t R^2}{dt} \propto \frac{dR^3}{dt} \quad (38)$$

Rwei et al. (1991) arrivent à l'expression suivante :

$$-\frac{dR^3}{dt} \propto a^3 \left(\frac{R}{a} \right)^2 \dot{\gamma} \quad (39)$$

Puis, après simplifications :

$$\frac{dR}{dt^*} = -\hat{k}_3 a \quad (40)$$

Avec \hat{k}_3 une constante et $t^* = t\dot{\gamma}$ le temps d'érosion (grandeur sans dimension équivalente à une déformation).

Les observations expérimentales montrent que la taille des fragments détachés, notée a , est proportionnelle à la taille de l'agglomérat R , soit $a = bR$, où b est une constante. La résolution de l'équation (40) donne :

$$\ln \frac{R_t}{R_0} = -b \hat{k}_3 t^* \quad (41)$$

Pour des temps courts, on trouve que :

$$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = k_3 t^* \quad (42)$$

k_3 dépend de la géométrie de l'écoulement, de la contrainte de cisaillement appliquée, de la force de cohésion de l'agglomérat et de la structure de l'agglomérat.

Rwei et al. (1991) confrontent leur modèle théorique à des données expérimentales. Les auteurs étudient l'érosion d'agrégats de noir de carbone en suspension dans des fluides newtoniens. Les agrégats de noir de carbone sont cohésifs et ils ont un diamètre de 1 à 2 mm. Le fluide utilisé pour ces essais est une huile PDMS de viscosité comprise entre 30 et 600 Pa.s.

La Figure 142 montre l'évolution du taux d'érosion en fonction de $t\dot{\gamma}$.

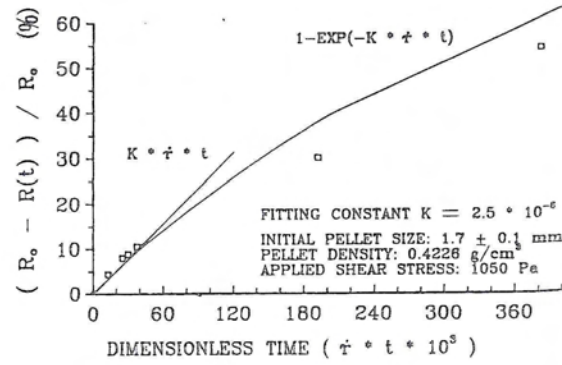


Figure 142 : Influence du temps sur l'érosion d'aggrégats de noir de carbone [Rwei et al. (1991)]

Les résultats expérimentaux de la Figure 142 montrent que l'expression (42) est valable pour les temps courts. Pour des temps plus longs, la loi suit un comportement exponentiel (Figure 142) :

$$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = 1 - \exp(-k_3 \dot{\gamma} \times t) \quad (43)$$

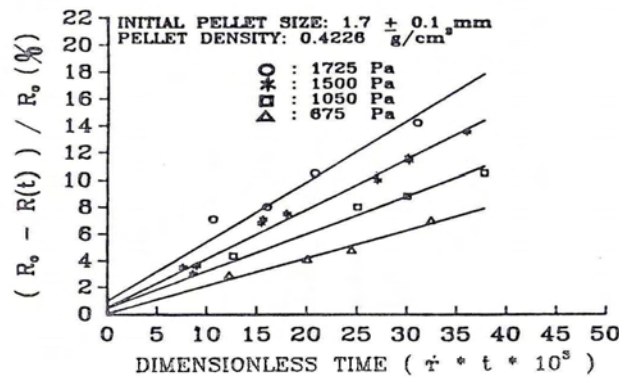


Figure 143 : Influence de la contrainte appliquée sur le processus d'érosion. [Rwei et al., (1991)]

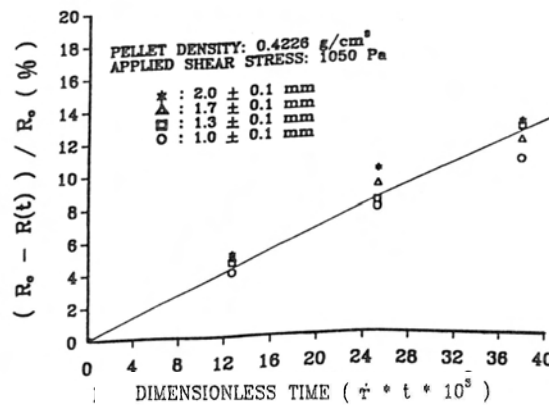


Figure 144 : Influence de la taille initiale des agglomérats sur le processus d'érosion.

La Figure 143 et la Figure 144 représentent l'évolution de $(R_0 - R_t)/R_0$ en fonction de $t\dot{\gamma}$, pour des temps courts. La Figure 143 étudie plus précisément l'influence de la contrainte de cisaillement sur le mécanisme et la Figure 144 traite de l'influence de la taille initiale de l'agglomérat sur ce même processus. Les observations expérimentales montrent donc que :

- k_3 dépend de la contrainte de cisaillement appliquée. Plus la contrainte de cisaillement appliquée est importante, plus l'érosion est rapide (Figure 143)
- k_3 ne dépend pas de la taille initiale des agglomérats (Figure 144). Ceci signifie concrètement qu'un amas de 50 μm et un amas de 100 μm mettent le même temps pour s'éroder. Donc, plus l'agglomérat est gros, plus les fragments détachés seront de grande taille. Cette remarque implique donc que le rapport a/R_0 est constant.

5.1.3.4. Modèle de Bohin et al. (1996)

Bohin et al. (1996) ont ensuite proposé un nouveau modèle afin d'étudier la dispersion d'agglomérats très poreux. Peu d'auteurs se sont intéressés aux agglomérats ayant une porosité importante, aussi on peut s'attendre à des différences de comportement par rapport aux cas des agglomérats denses.

Les agglomérats étant très poreux, Bohin et al. émettent l'hypothèse que le taux d'érosion dépendra de la nature et de la structure de l'agglomérat, ainsi que de la valeur de la force hydrodynamique appliquée.

De plus, ces auteurs supposent que la dispersion des agglomérats a lieu lorsque la force hydrodynamique agissant sur l'amas est supérieure à la force de cohésion de l'amas initial. Donc, le taux d'érosion est proportionnel à l'excès de contrainte hydrodynamique agissant sur le fragment par rapport à la force de cohésion, soit :

$$-\frac{dR}{dt} = k_4 (\beta F_{hydro} - F_{coh}) \quad (44)$$

où β est le coefficient de proportionnalité de la force hydrodynamique agissant sur le fragment (β dépend de la densité de l'agglomérat), k_4 est une constante qui dépend de la structure de l'agglomérat, R est le rayon de l'agglomérat.

Les auteurs utilisent les expressions de forces proposées par Bagster et Tomi (1974) et Horwatt et al. (1992), qui sont :

$$F_{hydro} = \frac{5}{2} \eta \dot{\gamma} \pi R^2 \quad (45)$$

et

$$F_{coh} = H \times Nb \quad (46)$$

Avec H la force interparticulaire (de type Van Der Waals), Nb le nombre de liens à rompre pour séparer la fragment.

Dans le cas des structures très poreuses, la force de cohésion est indépendante de la taille initiale de l'agglomérat ($m = 0$). En substituant l'équation (45) dans l'équation (44), puis en intégrant on trouve :

$$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = f(\Theta) = \frac{(\Theta^2 - 1)(1 - \exp(-2k_4 \Theta F_{coh} t / R_0))}{\Theta[(1 + \Theta) + (1 - \Theta)\exp(-2k_4 \Theta F_{coh} t / R_0)]} \quad (47)$$

où Θ est donné par :

$$\Theta^2 = \frac{5\pi\eta\dot{\gamma}\beta R_0^2}{2F_{coh}} \quad (48)$$

On peut noter que, pour des temps longs, l'équation (47) prédit que le rayon final de l'agglomérat, noté R_∞ , sera donné par :

$$\frac{R_\infty}{R_0} = \frac{1}{\Theta} \quad (49)$$

soit :

$$R_\infty = \left(\frac{2F_{coh}}{5\pi\eta\dot{\gamma}\beta} \right)^{1/2} \quad (50)$$

On peut également montrer que le taux d'érosion initial sera du type :

$$-\frac{dR}{dt} = k_4 F_{coh} \left(\frac{R_0^2}{R_\infty^2} - 1 \right) \quad (51)$$

Ce modèle n'est pas adapté à notre étude car il traite l'érosion d'agglomérat très poreux, ce qui ne correspond pas aux caractéristiques du comportement du noir de carbone.

5.1.3.5. Modèle de Scurati et al. (2002)

Scurati et al. (2002) proposent un modèle encore amélioré. Ils reprennent l'hypothèse émise par Bohin et al. (1996) selon laquelle le taux d'érosion est proportionnel à l'excès de force hydrodynamique agissant sur le fragment par rapport à la force de cohésion.

Cependant, Bohin et al. (1996) se sont intéressés à l'érosion d'agglomérats très poreux et ils ont introduit un facteur β dans l'expression du taux d'érosion (expression (44)), qui tient compte de la structure de l'agglomérat. Scurati et al. (2002) ne font pas apparaître ce paramètre dans l'expression de la cinétique d'érosion.

De plus, Scurati et al. (2002) supposent que le taux d'érosion dépend de la vitesse de rotation de l'agglomérat dans l'écoulement et que, pour un écoulement en cisaillement simple, le taux d'érosion s'écrit :

$$-\frac{dR}{dt} \propto (F_{hydro} - F_{coh}) \frac{\dot{\gamma}}{2} \quad (52)$$

Les auteurs utilisent l'expression de la force hydrodynamique proposée par Bagster et Tomi (1974) (équation (53)), dans le cas d'un écoulement en cisaillement simple pour des agglomérats sphériques et imperméables.

$$F_{hydro} = 5\eta\dot{\gamma}R^2 \sin^2 \psi_0 \sin \theta \cos \theta \quad (53)$$

Les angles ψ_0 et θ sont définis comme indiqué sur la Figure 145.

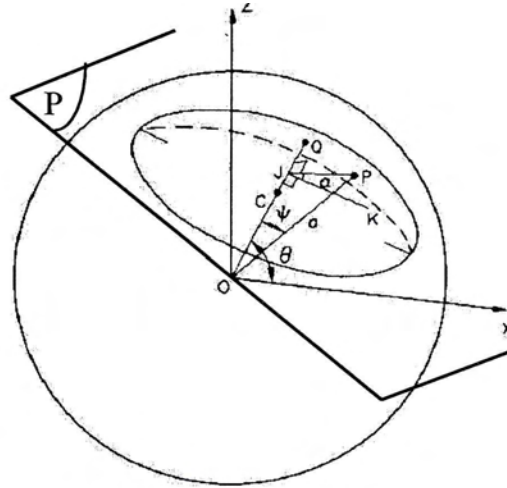


Figure 145 : Schéma des forces agissant sur la surface d'un agglomérat [Bagster et Tomi (1974)]

Les auteurs reprennent l'expression de la force de cohésion proposée par Horwatt et al. (1992) (équation (46)) et ils l'intègrent sur le plan de fracture. Son expression devient alors :

$$F_{coh} = \pi N_b H R^2 \sin^2 \psi_0 \quad (54)$$

En insérant les expressions (53) et (54) dans l'expression (52), puis en résolvant on obtient :

$$\frac{R_0 - R}{R_0} = \frac{A \dot{\gamma} t}{2 + A \dot{\gamma} t} \quad (55)$$

avec $A = \pi k_5 R_0 \sin^2 \psi_0 \sigma_{coh} \left(\frac{5}{2} F_a - 1 \right)$, $F_a = \frac{\eta \dot{\gamma}}{F_{coh}}$ nombre de fragmentation, où k_5 est une constante, ψ_0 est l'angle défini Figure 145 et F_{coh} est définie par l'expression (54).

Ce modèle prédictif est ensuite comparé à des résultats expérimentaux. Les expériences ont été réalisées avec des agglomérats de silice de différentes densités. Les agglomérats considérés sont cohésifs et de diamètre d'environ 2 mm. Le fluide utilisé est une huile silicone de viscosité comprise entre 10 Pa.s et 30 Pa.s. Ce fluide présente un comportement newtonien pour les taux de cisaillement imposés pour ces expériences et donc, pour cette plage de valeurs, la viscosité est définie par la relation suivante :

$$\eta = \frac{\sigma_{hydro}}{\dot{\gamma}} \quad (56)$$

Pour faire varier la contrainte hydrodynamique appliquée, il existe deux possibilités :

- soit modifier le taux de cisaillement,
- soit modifier la viscosité, en jouant sur la température (cas de la Figure 146)

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 146 et Figure 147.

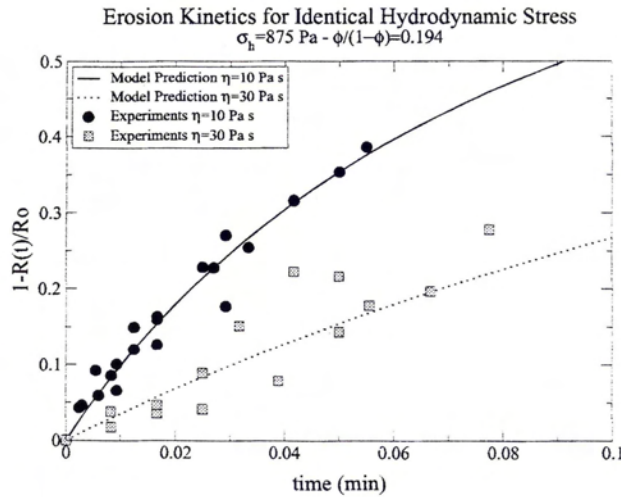


Figure 146 : Cinétique d'érosion d'agglomérats identiques, dispersés dans du PDMS de viscosité de 10 et 30 Pa.s, sous une contrainte hydrodynamique constante de 875 Pa. [Scurati et al.(2002)] (symboles : résultats expérimentaux, lignes : modèle théorique)

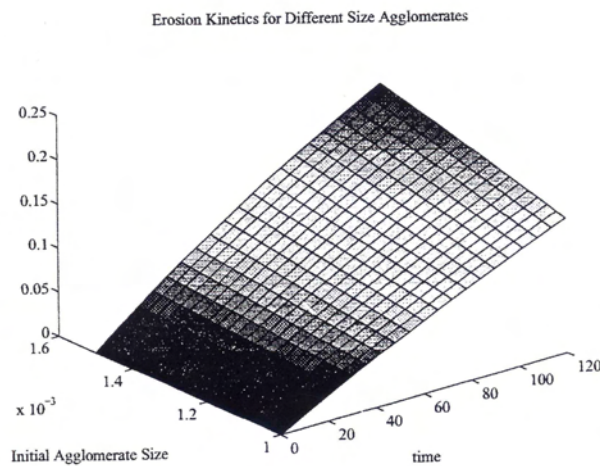


Figure 147 : Influence de la taille initiale de l'agrégat sur la cinétique d'érosion [Scurati et al. (2002)]

Deux points sont mis en évidence par les observations expérimentales :

- Les données expérimentales de la Figure 146 sont obtenues pour une contrainte constante, et un taux de cisaillement donné. La viscosité est le seul paramètre variable. En utilisant la relation (56), les résultats permettent de montrer qu'un taux de cisaillement élevé favorise l'érosion, si l'on analyse l'évolution du rayon en fonction du temps.
- Les auteurs concluent également que les agglomérats de grandes tailles sont érodés plus rapidement que les agglomérats de petites tailles, si on les disperse dans des conditions hydrodynamiques identiques (Figure 146). Ces deux résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Bohin et al. (1996). Cependant, au regard des résultats présentés (Figure 147) la différence de vitesse d'érosion semble peu dépendante de la taille de l'agglomérat initial.

Pour notre étude, ce modèle présente l'inconvénient que les paramètres Fa et ψ_0 sont difficilement accessibles.

5.1.3.6. Modèle de Collin (2004)

Un modèle a également été proposé par Collin [Collin (2004), Collin et Peuvrel Disdier (2005)]. Il repose sur des observations expérimentales réalisées avec des agglomérats de noir de carbone (amas cohésifs) de diamètre compris entre 20 et 40 microns. La matrice est un copolymère styrène-butadiène de viscosité comprise entre 10000 et 30 000 Pa.s.

L'étude expérimentale montre que le nombre de fragments détachés par unité de temps à contrainte fixée est constant. De plus, le taux d'érosion dépend de la contrainte. On obtient donc :

$$\frac{dN_t}{dt} \propto (\sigma_{hydro} - \sigma_{coh})\dot{\gamma} \quad (57)$$

L'observation des phénomènes d'érosion a montré que la cinétique d'érosion suit une loi volumique (Figure 148) telle que :

$$R_0^3 - R_t^3 = k_5 \dot{\gamma} t \quad (58)$$

De plus, l'évolution du taux d'érosion k_5 en fonction de la contrainte appliquée (Figure 149) est une droite d'équation :

$$k_5 = \alpha(\tau - \tau_c^{\text{érosion}}) \quad (59)$$

où α est une constante et $\tau_c^{\text{érosion}}$ est la contrainte minimale pour avoir érosion.

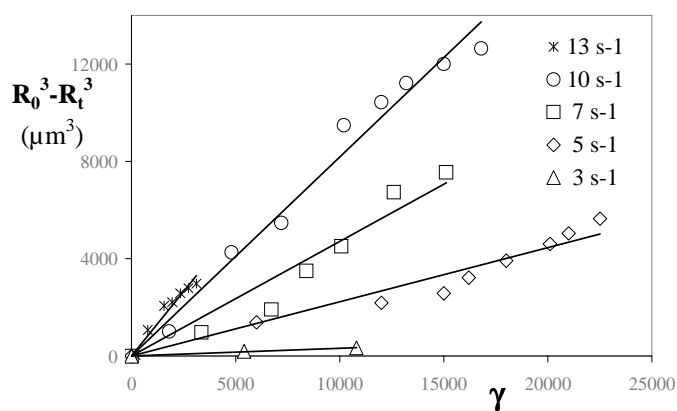


Figure 148 : Effet du taux de cisaillement sur la cinétique d'érosion en fonction de la déformations ($\gamma = \dot{\gamma} t$) (Collin, 2004).

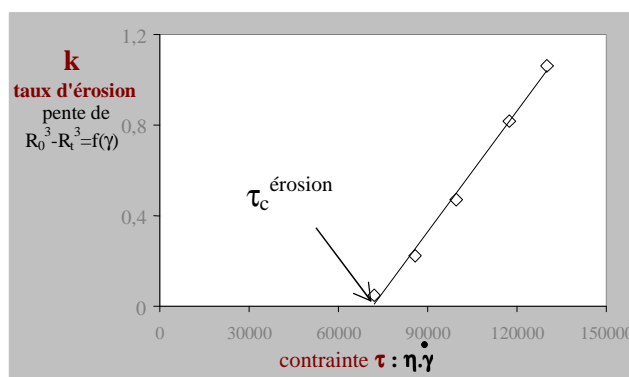


Figure 149 : Variation de k en fonction de la contrainte (Collin, 2004)

Une courbe maîtresse (Figure 150) peut alors être obtenue en traçant le volume érodé en fonction des paramètres α et $\tau_c^{\text{érosion}}$, pour l'ensemble des cinétiques obtenues à différentes contraintes :

$$R_0^3 - R_t^3 = \alpha(\tau - \tau_c^{\text{érosion}}) \dot{\gamma} t \quad (60)$$

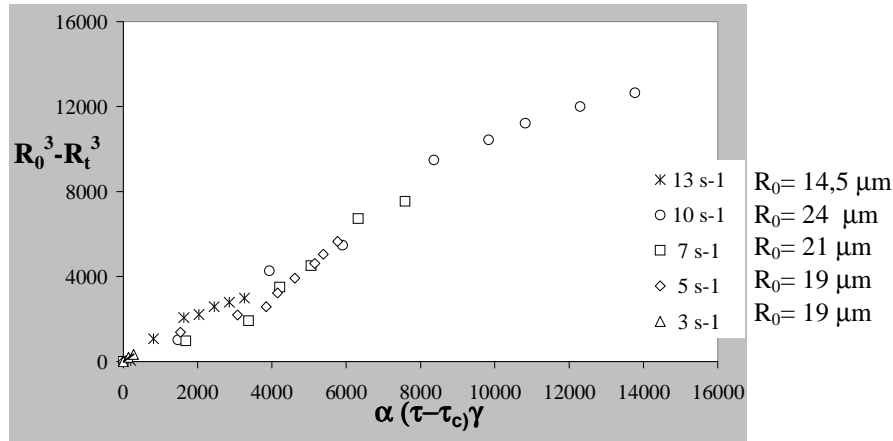


Figure 150 : Courbe maîtresse d'érosion [Collin (2004)]

L'auteur fait les remarques suivantes :

- En traçant le volume de matière érodé en fonction de la quantité de déformation appliquée, on obtient une droite de pente k_5 (taux d'érosion), qui ne dépend pas de la taille initiale des agglomérats.
- Pour avoir érosion d'un amas, la contrainte appliquée doit être supérieure à une contrainte critique $\tau_c^{\text{érosion}}$ (Figure 149). Cette contrainte critique est à relier à la cohésion du noir de carbone.
- Plus le taux de cisaillement est important, plus l'érosion est rapide (Figure 148), résultat également trouvé pour les autres modèles d'érosion d'agglomérats cohésifs présentés (Rwei et al. (1991), Bohin et al. (1996), Scurati et al. (2002)).

5.1.3.7. Bilan sur les lois d'érosion

	hypothèses	Loi d'érosion	Système étudié	Résultats expérimentaux
Kao et Mason (1975)	Le taux de fragment détaché N_t est proportionnel à la contrainte de cisaillement : $\frac{dN_t}{dt} \propto \eta \dot{\gamma}$ N_t est proportionnel au volume de l'agglomérat $N_t \propto R_0^3 - R_t^3$	$R_0^3 - R_t^3 = k_1 \dot{\gamma} t$ R_t rayon de l'agglomérat au temps t , R_0 rayon au temps $t=0$.	Agglomérats non cohésifs de 3 mm de diamètre, composés de sphères de PMMA (100 μ m) Matrice : huile silicone, $\eta=10$ Pa.s.	Pas d'étude sur l'influence du rayon ou de la contrainte de cisaillement sur la constante k .
Powell et Mason (1982)	Le taux de fragment détaché N_t est proportionnel à la surface de l'agglomérat : $\frac{dN_t R^2}{dt} \propto \eta \dot{\gamma} \left(\frac{R}{a}\right)^2$	$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = k_2 \frac{a}{R_0} (1 + \lambda) \dot{\gamma} t$ a taille des fragments détachés, R_0 taille initiale des agglomérats.	Agglomérats non cohésifs de 3 mm de diamètre, composés de sphères de PS de 80 μ m Matrice : Huile silicone, $\eta=10$ Pa.s.	<ul style="list-style-type: none"> • k_2 ne dépend pas de la contrainte de cisaillement appliquée. • Si a/R_0 augmente, k_2 augmente

Rwei et al. (1991)	<p>Le taux de fragment détaché N_t est proportionnel à la surface de l'agglomérat :</p> $\frac{dN_t R^2}{dt} \propto \eta \dot{\gamma} \left(\frac{R}{a} \right)^2$	$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = 1 - \exp \left(-k_3 \dot{\gamma} t \right)$ <p>Et pour des temps courts :</p> $\frac{R_0 - R_t}{R_0} = k_3 t \dot{\gamma}$	<p>Agglomérats cohésifs de noir de carbone, de 1 à 2 mm de diamètre.</p> <p>Matrice : Huile silicone, $\eta=30$ à 600 Pa.s</p>	<ul style="list-style-type: none"> • k_3 ne dépend pas de la taille initiale des agglomérats • k_3 dépend de la contrainte de cisaillement appliquée, plus la contrainte est importante, plus k_3 est grand (érosion plus rapide)
Bohin et al. (1996)	<p>Le taux d'érosion dépend de la nature et de la structure de l'agglomérat, et de la valeur de la force hydrodynamique appliquée</p> $-\frac{dR}{dt} = k_4 (\beta F_{hydro} - F_{coh})$ <p>β fraction de force agissant sur le fragment. Utilisation des expressions des forces de Bagster et Tomi (1974)</p>	$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = f(\Theta)$ $\Theta^2 = \frac{5\pi\eta\dot{\gamma}\beta R_0^2}{2F_{coh}}$ <p>Pour des temps longs :</p> $\frac{R_\infty}{R_0} = \frac{1}{\Theta}$	<p>Agglomérats cohésifs et poreux, de 1 à 2 mm, composés de sphères de silice de 80 μm.</p> <p>Matrice : Huile silicone, $\eta=30$ à 60 Pa.s</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Plus la taille initiale des agglomérats augmente, plus k_4 est grand (érosion plus rapide) • k_4 dépend de la contrainte de cisaillement appliquée, plus la contrainte est importante, plus k_4 est grand (érosion plus rapide)
Scurati et al. (2002)	<p>Le taux d'érosion est proportionnel à l'excès de contrainte hydrodynamique par rapport à la force de cohésion et de la vitesse de rotation l'écoulement soit</p> $-\frac{dR}{dt} \propto (F_{hydro} - F_{coh})$	$\frac{R_0 - R}{R_0} = \frac{A \dot{\gamma} t}{2 + A \dot{\gamma} t}$ <p>avec</p> $A = \pi k_4 R_0 \sin^2 \psi_0 \sigma_c \left(\frac{5}{2} F_a - 1 \right)$ <p>F_a nombre de fragmentation et ψ_0 angle du modèle de Bagster et Tomi (1974)</p>	<p>Agglomérats cohésifs, de 1 à 2 mm, composés de sphères de silice de 80 μm.</p> <p>Matrice : Huile silicone, $\eta=10$ à 30 Pa.s</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Plus la taille initiale des agglomérats augmente, plus l'érosion est rapide • une contrainte de cisaillement appliquée, élevée favorise l'érosion.
Collin (2004)	<p>Le nombre d'agrégats détachés, à contrainte fixée, par unité de temps, est constant.</p> $\frac{dN_t}{dt} \propto (\sigma_{hydro} - \sigma_{coh}) \dot{\gamma}$	$R_0^3 - R_t^3 = k_5 \dot{\gamma} t$ <p>avec</p> $k_5 = \alpha (\tau - \tau_c^{érosion})$ <p>α est une constante, et $\tau_c^{érosion}$ est la contrainte minimale nécessaire pour avoir érosion.</p>	<p>Agglomérats cohésifs de noir de carbone, de 20 à 40 μm de diamètre</p> <p>Matrice : Huile silicone, $\eta=10\,000$ à 30 000 Pa.s</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Pour avoir érosion, la contrainte appliquée doit être supérieure à une contrainte critique. • k_5 ne dépend pas de la taille initiale de amas. • Plus la contrainte de cisaillement appliquée est importante, plus k_5 est grand (érosion plus rapide)

Le modèle proposé par Collin (2004) présente deux intérêts : le premier est d'utiliser des matériaux semblables à ceux de notre étude et le second est que les paramètres du modèle sont facilement accessibles. Nous nous appuyerons sur ce modèle pour exploiter les résultats numériques obtenus.

5.1.4. Etudes numériques de la dispersion

L'étude de la dispersion repose principalement sur des études expérimentales, cependant l'approche numérique s'est développée avec l'augmentation des moyens de calculs. La plupart des études numériques, traitant de milieux granulaires et des phénomènes de dispersion, s'appuient sur la méthode des éléments discrets (DEM), développée par Cundall et Strack (1979) : par exemple, Thornton et al. (1996), qui développent des simulations 3D de rupture d'agglomérats sous impact, ou Tsuji et al (1992), qui utilisent également cette méthode pour étudier le transport de particules sans cohésion le long d'un tuyau horizontal.

Plus récemment, Higashitani et al. (2001) adoptent également cette approche pour créer un modèle 3D de dispersion d'agglomérats sous cisaillement. Dans leur analyse, les auteurs calculent la force hydrodynamiques due au fluide et à la présence des particules voisines et agissant sur la surface extérieure de chaque particule de l'agglomérat. Ils font l'hypothèse que les forces d'interactions attractives entre les particules sont dues aux forces de Van Der Waals et les forces de répulsion aux forces de Voigt. Les agglomérats sont composés de 512 particules et ils sont soumis à un écoulement de cisaillement. La Figure 151 présente un exemple du comportement d'un agglomérat obtenu par les auteurs. Dans un premier temps, l'agglomérat tourne sur lui-même. Puis, il subit une elongation dans le sens de l'écoulement et il se casse alors en plusieurs petits fragments. On constate qu'une fois l'agglomérat cassé, aucun mécanisme d'érosion n'apparaît.

Ces résultats sont exploités en traçant l'évolution du nombre moyen de particules composant les fragments finaux en fonction de la contrainte de cisaillement, pour différentes morphologies initiales d'agglomérats. Les auteurs considèrent un fragment comme fragment final, si celui-ci ne se casse plus après un certain temps, non précisé dans l'article. Ces deux paramètres peuvent être reliés par une loi puissance.

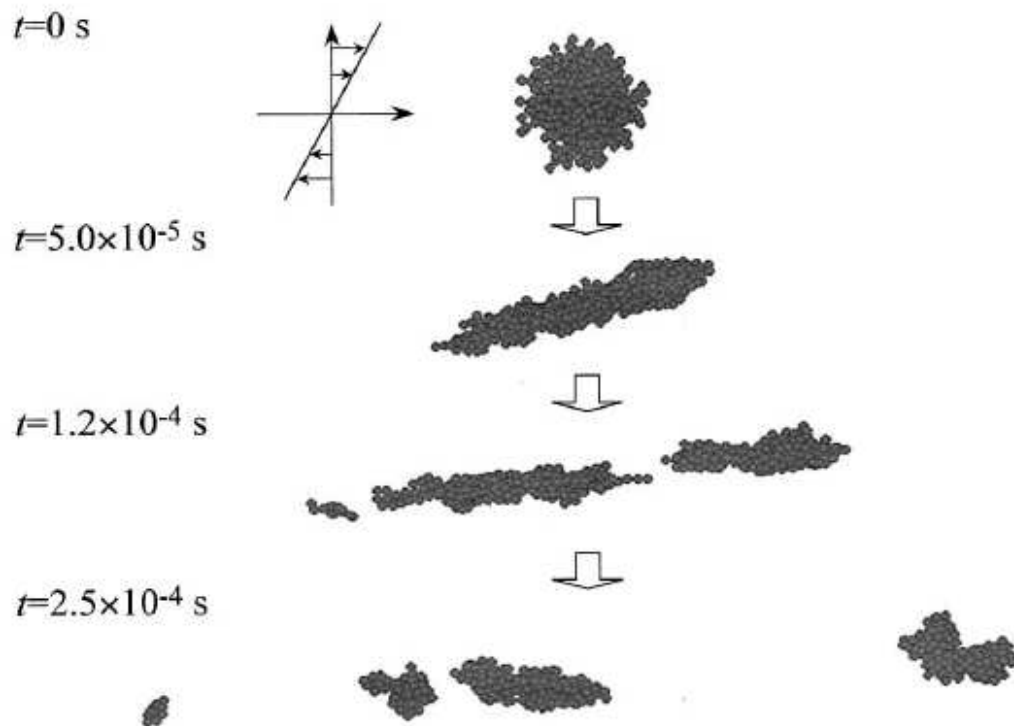


Figure 151 : Modélisation de la fragmentation d'un agglomérat dans un écoulement de cisaillement [Higashitani et al. (2001)]

Gopalkrisnan et al. (2005) appliquent la méthode DEM pour réaliser un modèle simplifié d'agglomérat permettant d'étudier les modes de rupture dans des agglomérats partiellement infiltrés. Les interactions entre les particules sont modélisées par des ponts liquides. Les auteurs prédisent l'existence d'une contrainte critique de cohésion au-delà de laquelle les agglomérats se rompent.

Fanelli et al. (2006a) étudient la dispersion d'agglomérats dans un écoulement de cisaillement. Les agglomérats sont constitués d'un assemblage de particules sphériques, rigides, liées entre elles par les forces attractives et répulsives de courtes portées (forces de Van Der Waals et de Born). Les agglomérats sont immergés dans un fluide newtonien soumis à un écoulement de cisaillement. Les auteurs utilisent la méthode DEM. Les simulations sont réalisées en 3D. La Figure 152 présente deux exemples d'agglomérat 3D et leur projection dans le plan xy. Dans le cas présenté sur la Figure 152a, la configuration de l'agglomérat est de type cubique centré et il est formé de 256 particules. Dans le second cas (Figure 152b), l'organisation des particules est aléatoire et l'agglomérat est constitué de 74 particules.

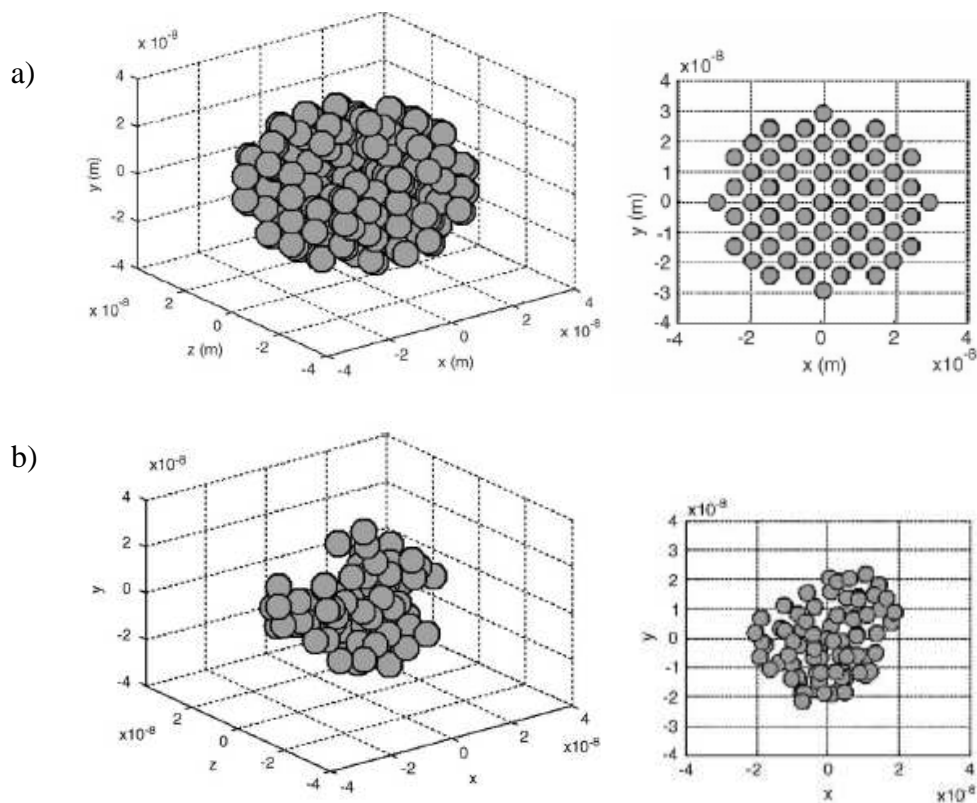


Figure 152 : Vues 3D et 2D d'agglomérats de rayon 4 nm a) configuration cubique centrée 256 particules b) configuration aléatoires 74 particules [Fanelli et al. (2006)]

Les auteurs commencent par étudier la distorsion des agglomérats en fonction de la déformation. La distorsion est quantifiée en 2D. Dans ce cas, les mesures sont faites à partir des projections dans le plan xy. Les auteurs caractérisent la sphéricité de l'agglomérat comme le rapport entre : $\frac{\text{le rayon de l'axe principal de l'agglomérat}}{\text{le rayon suivant la perpendiculaire à l'axe principal}}$. Un exemple de résultat est présenté sur la Figure 153. Au départ, les agglomérats sont sphériques (le rapport de sphéricité est de 1). Puis, pour toutes les configurations, le rapport de sphéricité augmente, donc les agglomérats se déforment et s'allongent. La distorsion de l'agglomérat atteint même un rapport de 4, entre les deux axes mesurés, dans le cas d'une configuration d'agglomérat aléatoire.

La Figure 154 montre les projections des agglomérats, dans le plan xy, en fonction de la déformation. On observe nettement l'allongement de l'agglomérat suivant un axe orienté à 45° de l'écoulement. Ce sont les seuls exemples présentés sur l'ensemble des cas testés.

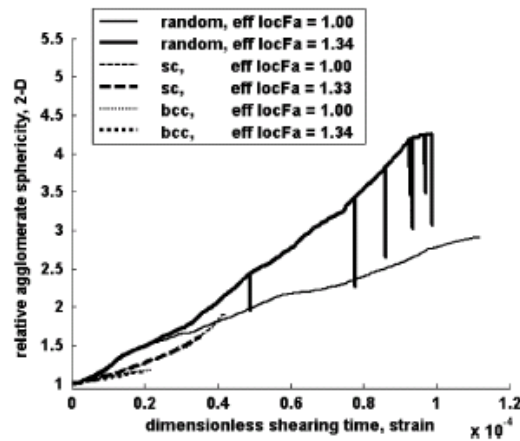


Figure 153 : Evolution de la forme de l'agglomérat en fonction de $\dot{\gamma}t$ pour différentes configurations d'agglomérat. Eff locFa est le rapport de la contrainte hydrodynamique appliquée et de la contrainte critique de dispersion [Fanelli et al. (2006)]

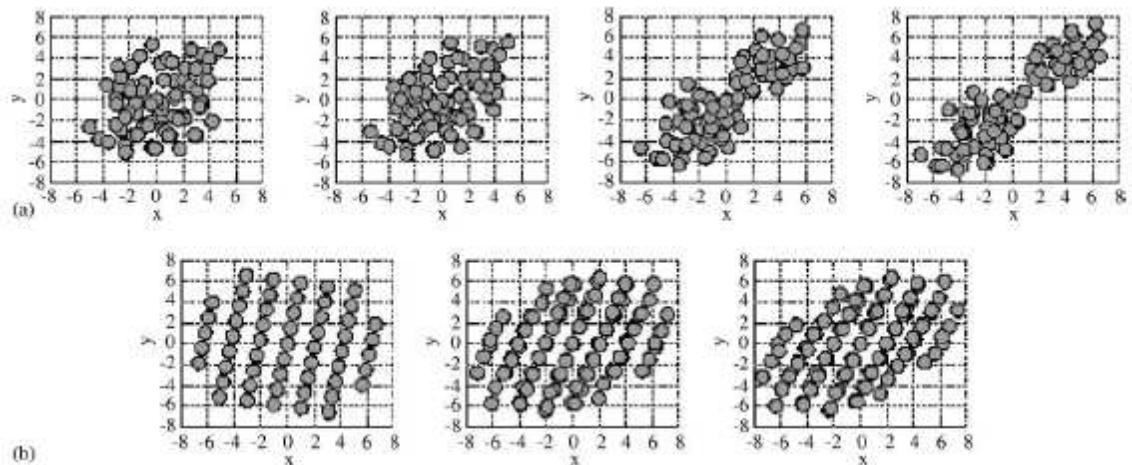


Figure 154 : Projection dans le plan xy de la configuration de l'agglomérat pour différentes valeurs de $\dot{\gamma}t$. a) 0 ; $0,16 \cdot 10^{-4}$; $0,6 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$ - configuration aléatoire, b) 0 ; $0,3 \cdot 10^{-4}$; $0,4 \cdot 10^{-4}$ - configuration cubique simple

Ces auteurs exploitent ensuite les résultats de leurs simulations en traçant la fraction totale de fragments détachés en fonction de la déformation, calculée par le produit du taux de cisaillement et du temps. Ces résultats montrent que, plus la viscosité du fluide est faible, plus la dispersion est rapide. De plus, une augmentation du taux de cisaillement, à viscosité constante, accélère les phénomènes de dispersion.

Cette étude bibliographique présente les principaux résultats obtenus dans l'étude numérique de la dispersion d'un agglomérat à l'échelle microscopique. L'exploitation de ces résultats consiste principalement en le comptage du nombre de particules détachées en fonction du temps, afin de déterminer une loi de comportement. Ce traitement des résultats numériques est équivalent à celui qui consiste à mesurer le volume érodé dans le cas des mesures expérimentales.

5.2. Déplacement des particules

L'agglomérat, constitué d'un assemblage de particules, est immergé dans une cavité remplie par un fluide newtonien et incompressible. Le fluide est soumis à un écoulement de cisaillement généré par l'application d'une vitesse positive sur la paroi supérieure et d'une vitesse négative sur la paroi inférieure, avec des conditions de surface libre sur les plans d'entrée et de sortie, comme le montre la Figure 155.

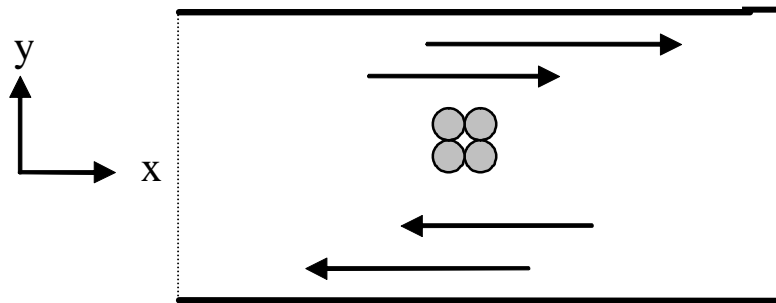


Figure 155 : Représentation d'un agglomérat immergé dans un fluide soumis à un écoulement de cisaillement dû à l'application d'une vitesse positive sur la paroi supérieure et d'une vitesse négative sur la paroi inférieure

L'agglomérat est placé au centre de la cavité, où le champ de vitesse est nul. Il tourne sur lui-même et reste au centre de la fenêtre d'observation.

5.2.1. Modèle de particule solide

Dans une première partie, nous présenterons le comportement d'une particule sphérique et rigide dans un écoulement de cisaillement. Puis, dans une seconde partie, nous étudierons l'influence de la topologie de l'agglomérat ainsi que la valeur de la viscosité du cœur de la particule.

5.2.1.1. Comportement d'une particule dans un écoulement de cisaillement

La Figure 156 présente l'exemple d'une particule soumise à un champ de vitesse de cisaillement. La particule est placée au centre de l'écoulement où elle tourne sur elle-même. La hauteur de la cavité est de 1 mm. Le rayon de la particule est de 0.2 mm. La vitesse appliquée sur les parois est de 30 mm/s. Le taux de cisaillement est constant, sa valeur est de 60 s^{-1} .

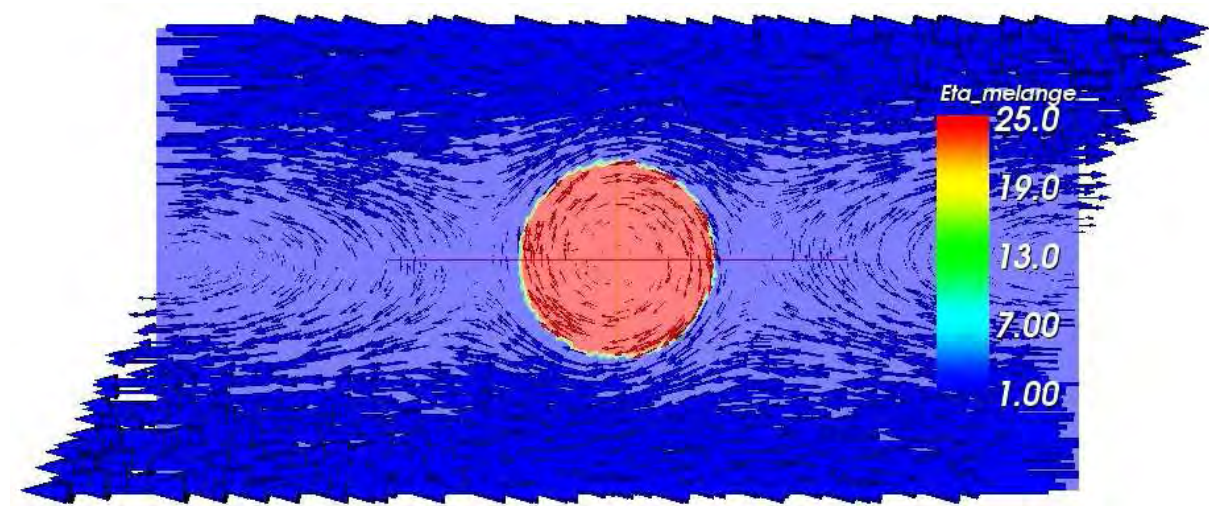


Figure 156 : Particule soumise à un écoulement de cisaillement

On observe, sur la Figure 156, le champ de vitesse calculé autour de la sphère. Des zones de recirculation apparaissent de part et d'autre de la particule. Le fluide effectue un demi-tour lorsqu'il arrive en contact avec la charge. Bikard et al. (2006) obtiennent le même type de comportement dans une étude de même nature. Ces auteurs montrent également que, plus le rapport entre le rayon de la sphère et la dimension de l'écoulement est grand (donc plus la sphère est proche des parois), plus la taille de cette zone de recirculation augmente. Les auteurs en concluent que le rapport entre le diamètre de la sphère et la taille de l'écoulement doit être inférieur à 0,2 pour que l'écoulement ne soit pas perturbé par les parois (Figure 157). Dans le cas que nous présentons ici, le rapport est de 0,4 (Figure 156). Le champ de vitesse obtenu est de même type que celui modélisé par Bikard et al. (2006) pour la même valeur de rapport (Figure 157b). Dans notre étude, la difficulté vient du fait que, pour travailler avec un rapport plus faible, il serait nécessaire d'utiliser un maillage très fin pour le maillage de fond, ce qui implique alors un temps de calcul plus long.

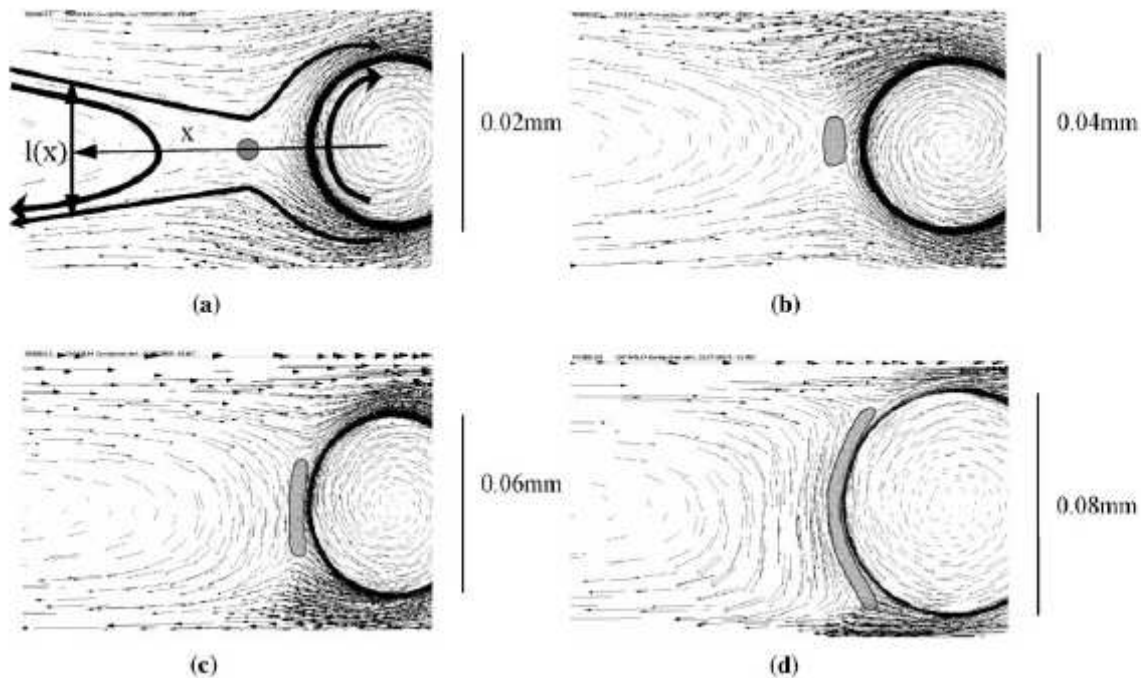
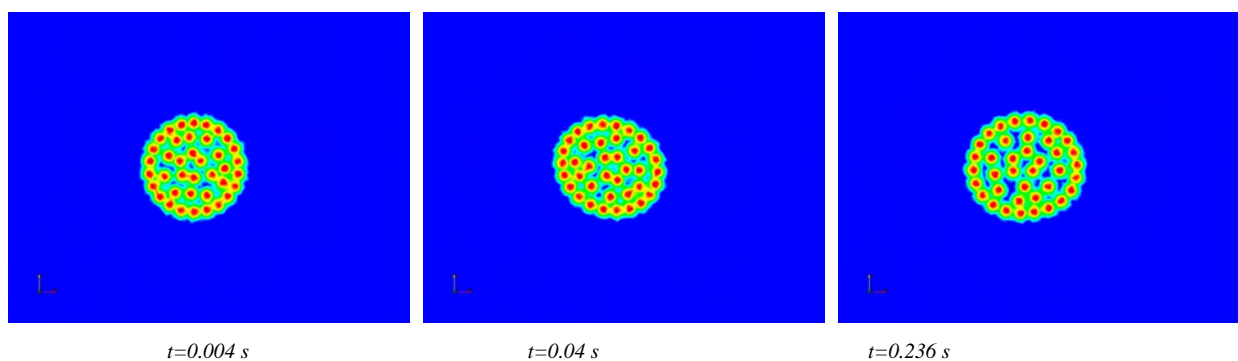


Figure 157 : Simulation d'une particule dans un écoulement de cisaillement. Hauteur de l'écoulement : 0.1 mm, vitesse imposée aux parois : 0.25 mm/s, taux de cisaillement 5 s^{-1} Visualisation du champ de vitesse et de la zone de contrainte maximale. Quatre rapports diamètre/hauteur de l'écoulement sont testés : a) 0,2 b) 0,4 c) 0,6 et d) 0,8 [Bikard et al. (2006)]

Dans la suite de ce travail, nos simulations seront réalisées en utilisant un rapport de 0,4 entre le diamètre de l'agglomérat et la largeur de l'écoulement, afin de limiter les effets de bord. De plus, l'agglomérat sera placé au centre de l'écoulement, de cette façon il tournera sur lui-même tout en restant au centre de la fenêtre d'observation.

5.2.1.2. Influence de la topologie de l'agglomérat.

La disposition des particules peut entraîner une modification du comportement de l'agglomérat. Deux agglomérats de même rayon, composés d'un nombre équivalent de particules, sont soumis à un champ de cisaillement. Leur topologie respective est présentée sur les Figure 129 et Figure 130. Les résultats sont présentés sur la Figure 158 et la Figure 159.



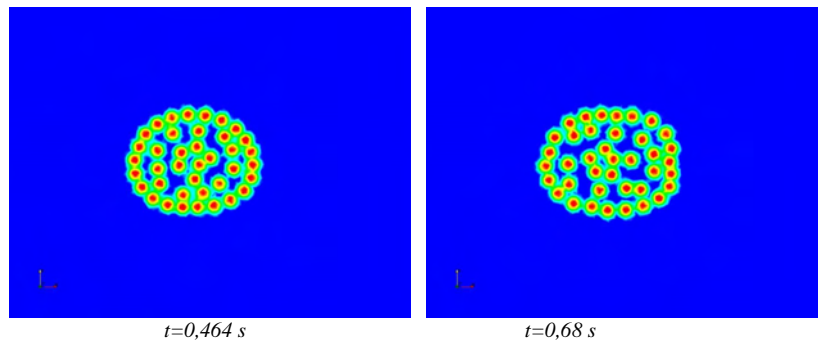


Figure 158 : Dispersion d'un agglomérat constitué d'un arrangement régulier de 39 particules sphériques

On observe que, lorsque les particules sont disposées régulièrement (Figure 158), elles s'écartent et forment une couronne qui empêche les autres particules de se disperser. Ce comportement semble peu réaliste. On a donc simulé le comportement d'un agglomérat formé d'un assemblage de particules non aligné. Les résultats sont présentés sur la Figure 159. On peut voir que, progressivement, des particules se détachent de la surface de l'agglomérat pour aller se disperser dans la matrice. Ce comportement semble plus réaliste.

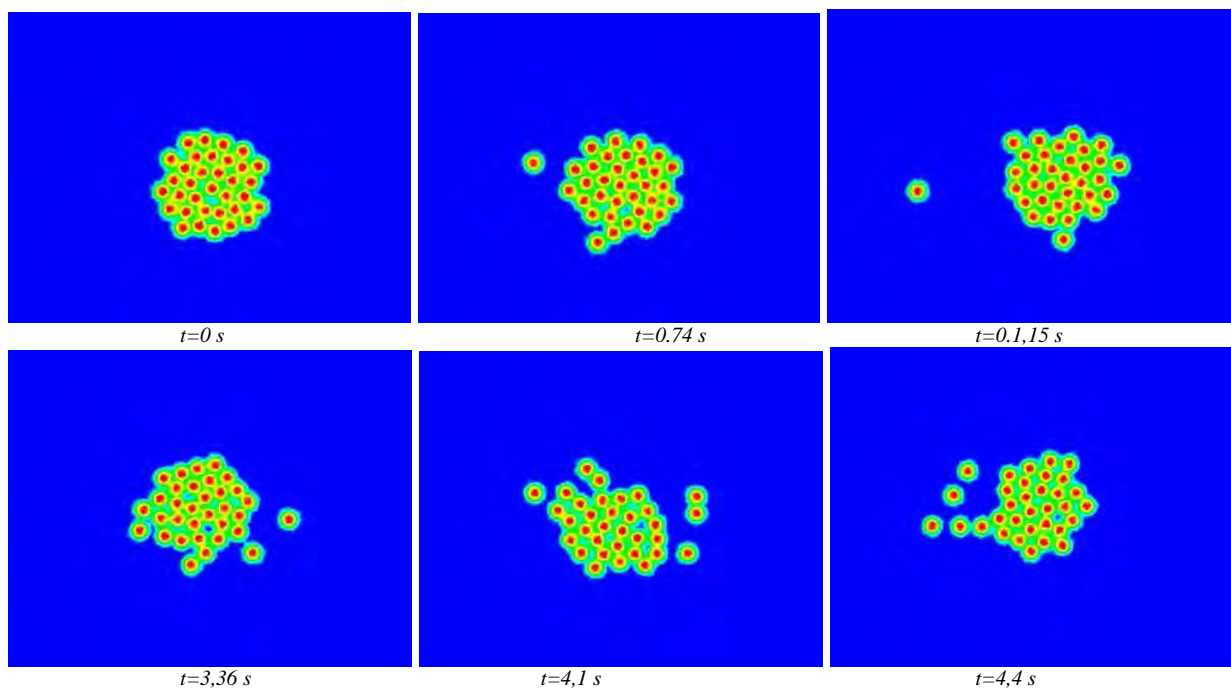


Figure 159 : Dispersion d'un agglomérat constitué d'un arrangement aléatoire de 34 particules sphériques

Ce travail montre l'importance de la topologie de l'agglomérat sur son comportement. Nous traiterons donc la suite de ce travail en choisissant une topologie aléatoire de l'agglomérat.

5.2.1.3. Influence de la valeur de la viscosité solide sur le comportement de l'agglomérat

La viscosité solide η_s est appliquée dans le cœur de la particule de rayon R_p (Figure 122). Elle correspond à la borne supérieure de la viscosité de cohésion, dont la valeur évolue de la viscosité η_s à la viscosité du fluide η_f , dans une bande de recouvrement comprise entre R_p et R_i (rayon d'interaction). La valeur de η_s joue donc un rôle dans le comportement de l'agglomérat. Pour étudier cette influence, nous avons fait varier le rapport des viscosités η_s/η_f de 1 à 50. Les rayons R_p et R_i sont constants pour l'ensemble des simulations avec $R_p=0,009$ mm et $R_i=0,012$ mm. L'agglomérat est soumis à un écoulement dont le taux de cisaillement est 30 s^{-1} . Le maillage est de 21000 noeuds. Les simulations ont été réalisées avec un pc Dell 4 GHz, leur temps de calcul est de quelques heures.

Les figures suivantes (Figure 160, Figure 161 et Figure 162) présentent l'évolution d'agglomérats au cours du temps, pour les différents rapport de viscosité étudiés. On observe trois comportements distincts.

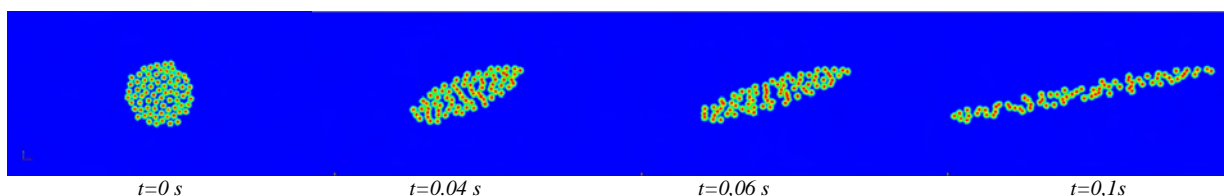
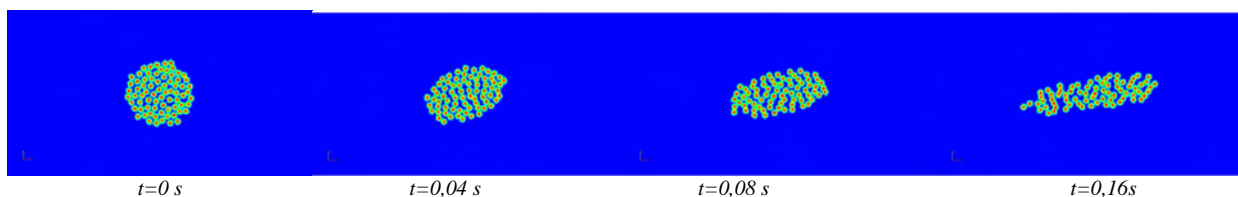


Figure 160 : Comportement d'un agglomérat composés de 74 particules. $\eta_s/\eta_f=5$. $R_p=0,009$ mm, $R_i=0,012$ mm, taux de cisaillement= 30 s^{-1} , rayon de l'agglomérat : 0,2 mm

Dans le cas des agglomérats ayant un faible rapport de viscosité (inférieur à 20), l'agglomérat s'oriente et se cisaille immédiatement dans le sens de l'écoulement. L'agglomérat se comporte comme un agglomérat non cohésif (Figure 160).

Dans le cas d'agglomérats ayant un rapport de viscosité d'une valeur comprise entre 20 et 40 (Figure 161), la dispersion dans la matrice est progressive. Au cours des premiers instants, l'agglomérat tourne sur lui-même et se déforme légèrement dans le sens de l'écoulement. Puis, il se déforme fortement et se casse en quelques fragments, composés d'une dizaine de particules. Ce comportement est proche de ce qui est obtenu par Higashitani et al. (2001) (Figure 151).



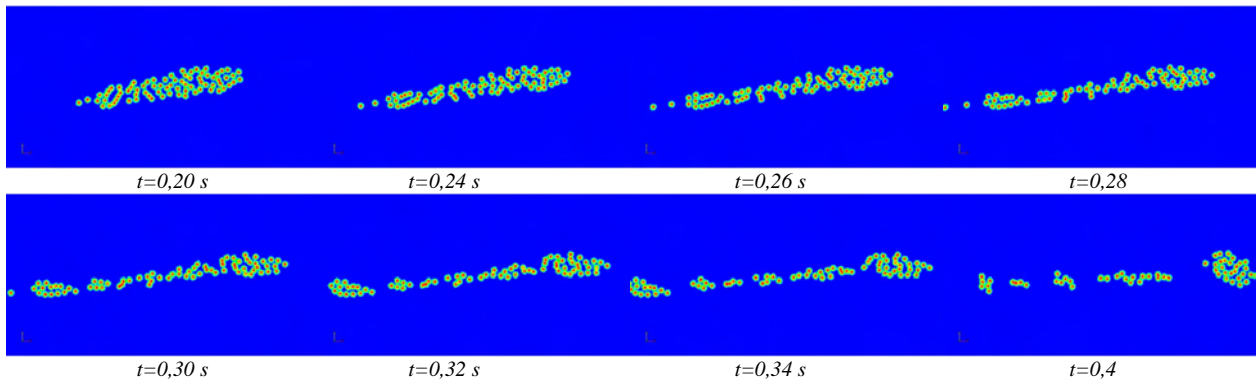


Figure 161 : Comportement d'un agglomérat composés de 74 particules. $\eta_s/\eta_f=25$. $R_p=0,009$ mm, $R_i=0,012$ mm, taux de cisaillement= 30 s^{-1} , rayon de l'agglomérat : 0,2 mm

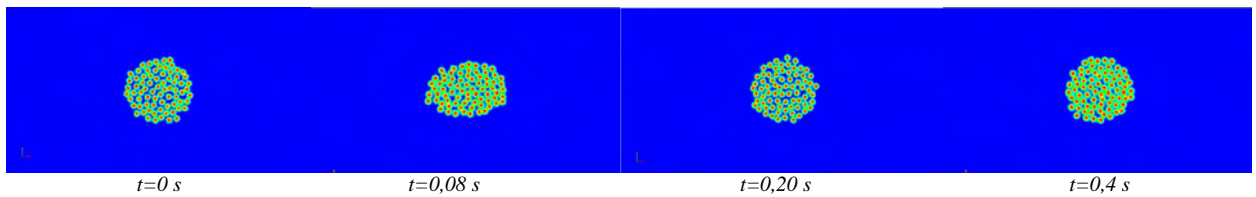


Figure 162 : Comportement d'un agglomérat composés de 74 particules. $\eta_s/\eta_f=50$. $R_p=0,009$ mm, $R_i=0,012$ mm, taux de cisaillement= 30 s^{-1} , rayon de l'agglomérat : 0,2 mm

Enfin, dans le cas d'un rapport de viscosité élevé ($\eta_s/\eta_f \geq 50$), l'agglomérat tourne sur lui-même dans l'écoulement sans se disperser. Le cisaillement appliqué est insuffisant pour provoquer sa dispersion dans le temps d'observation choisi (Figure 162).

Afin de caractériser plus nettement le comportement de l'agglomérat, en fonction du rapport η_s/η_f , on choisit de tracer le nombre de particules détachées en fonction du temps. On considère qu'une particule, ou un groupe de particules, est séparé de l'agglomérat lorsqu'ils sont séparés d'une distance au moins égale à deux fois le diamètre de la particule. Cette méthode sera utilisée tout au long de ce chapitre pour exploiter les simulations obtenues. Le comportement de l'agglomérat évolue parfois très rapidement, donc le comptage devient alors plus compliqué et peut être quelque peu subjectif.

Les résultats obtenus pour l'étude de l'influence de la viscosité sont présentés sur la Figure 163. Sur ce graphique, seuls les résultats obtenus pour des rapports de viscosité de 15 et 25 sont présentés car, pour des viscosités plus faibles, le comptage est très délicat car l'agglomérat n'a aucune cohésion, et pour des viscosités plus élevées, l'agglomérat ne se disperse pas dans le temps étudié. On constate que, sur la Figure 163, le nombre de particules détachées évolue linéairement avec le temps, pour l'ensemble des rapports testés.

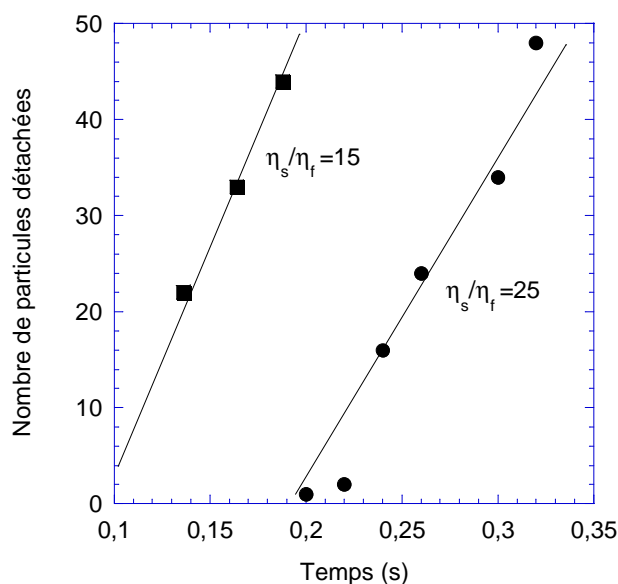


Figure 163 : Evolution du nombre de particules détachées en fonction du temps, pour différentes valeurs de η_s/η_f : 5, 15, 25. Simulations réalisées avec un agglomérat constitué de 74 particules, soumis à un écoulement de cisaillement. $\dot{\gamma} = 30s^{-1}$. $R_p = 0,009$ mm, $R_i = 0,012$ mm, rayon de l'agglomérat : 0,2 mm

Ces simulations montrent l'importance du rapport des viscosités η_s/η_f sur le comportement de l'agglomérat. Pour un taux de cisaillement donné, dans le cas d'un rapport de viscosité faible, l'agglomérat s'étire immédiatement en s'orientant dans le sens de l'écoulement. Pour des taux de cisaillement médians, l'agglomérat tourne quelques secondes sur lui-même, puis il s'oriente dans le sens de l'écoulement avant de se casser en quelques fragments. Enfin, pour un rapport de viscosité élevé, l'agglomérat tourne lui-même sans se disperser dans la matrice. Dans la suite de ce travail, on choisira de travailler avec un rapport de viscosité de l'ordre de 25, car il semble apporter le meilleur compromis entre le temps de simulation et le comportement de l'agglomérat.

5.2.2. Influence du schéma de déplacement des particules

Pour le déplacement des particules, deux schémas ont été testés : un schéma explicite et un schéma implicite. Les détails de ces deux méthodes ont été donnés au paragraphe 4.2.4. L'objectif est de déterminer le modèle le plus adapté à notre problématique. Pour cela, on a soumis un agglomérat, constitué de 42 particules, à un écoulement de rotation. On étudie le comportement de l'agglomérat généré par les deux schémas, pendant 2,5 s.

5.2.2.1. Schéma explicite

Les particules sont déplacées suivant un schéma explicite. On obtient le comportement présenté sur la Figure 164. L'agglomérat tourne sur lui-même, puis, peu à peu, les particules s'éloignent les unes des autres, l'agglomérat gonfle.

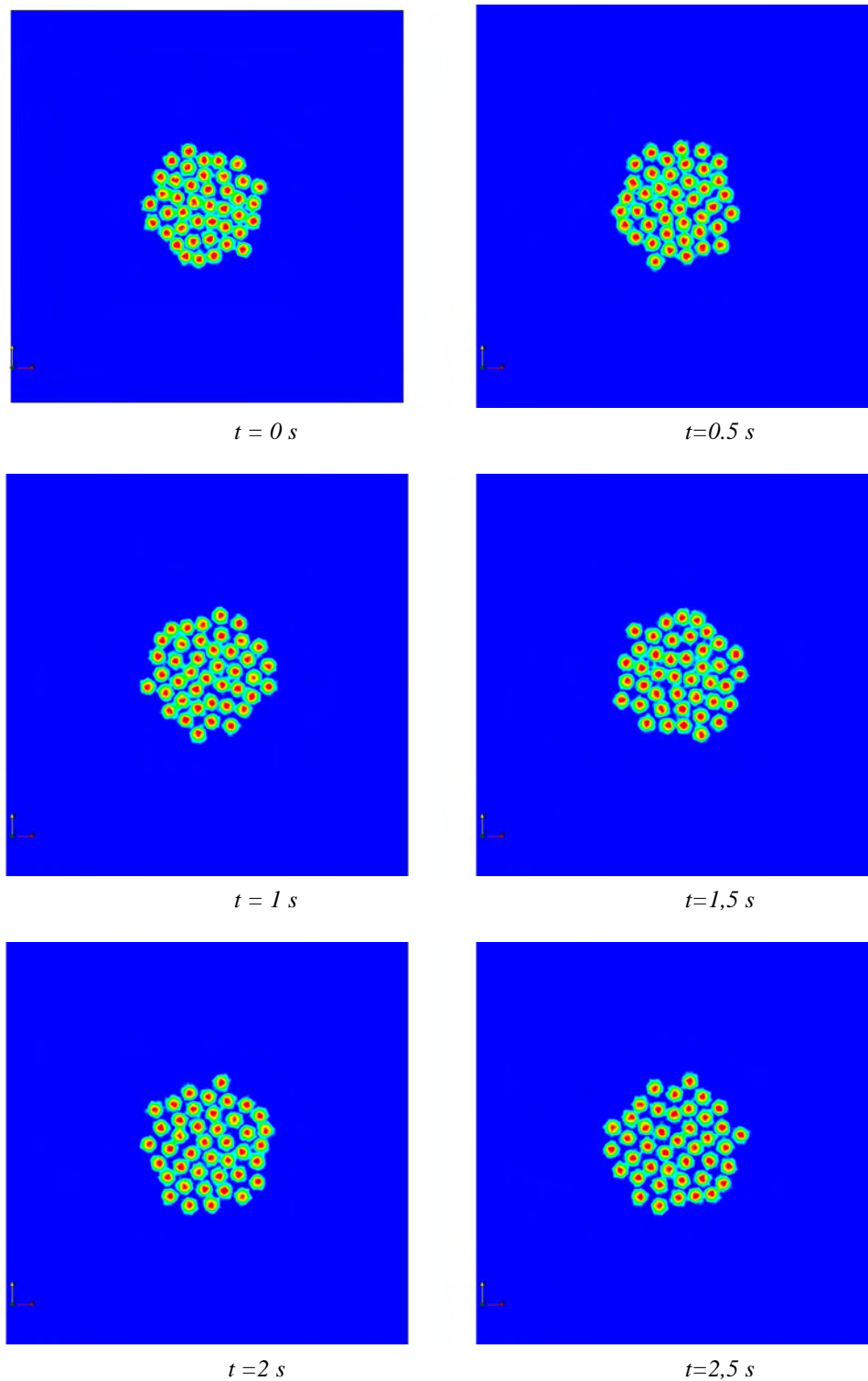


Figure 164 : Comportement d'un agglomérat constitué de 42 particules, soumis à un champ de vitesse de rotation. Le déplacement des particules est effectué selon un schéma explicite

La Figure 165 présente l'évolution du rapport des rayons $R(t)/R(t_0)$ en fonction du temps, avec $R(t_0)$ le rayon initial de l'agglomérat et $R(t)$ le rayon de l'agglomérat au temps t . Ce graphique confirme ce que nous avons pu voir visuellement, à savoir que le rayon de l'agglomérat augmente au cours du temps par gonflement. Cette évolution est linéaire avec le temps. Ce schéma entraîne un

déplacement des particules suivant une trajectoire linéaire, ce qui conduit les particules à s'éloigner peu à peu du centre de l'agglomérat. Ce mécanisme leur donne donc un degré de liberté suffisant pour sortir de l'agglomérat, quel que soit le cisaillement imposé.

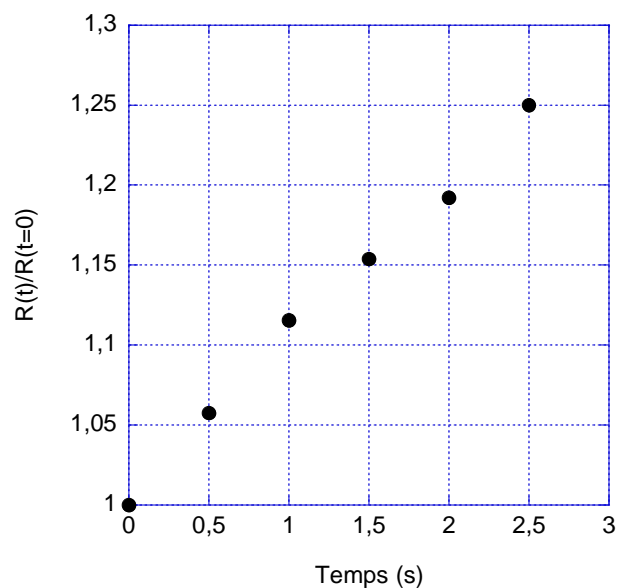
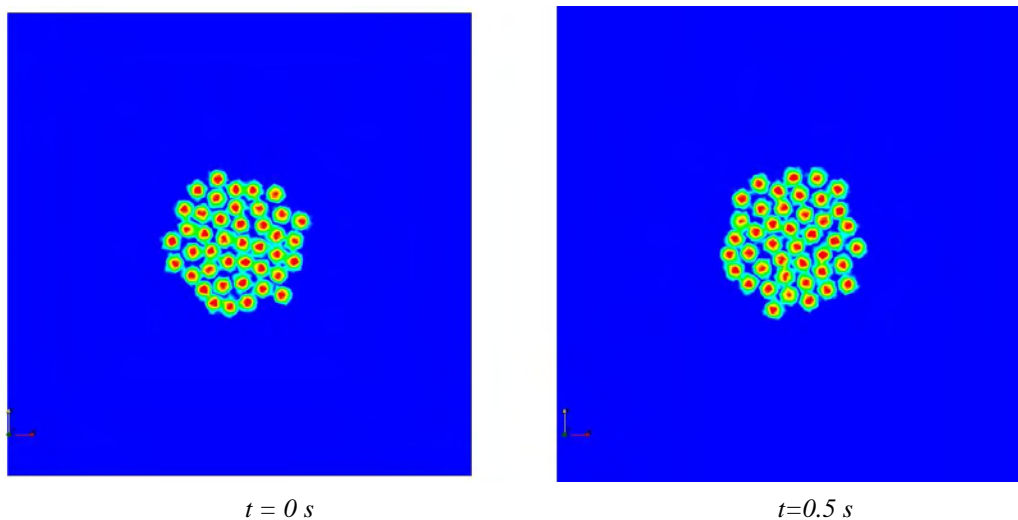


Figure 165 : Représentation du rapport $R(t)/R(t_0)$ dans le cas d'un déplacement des particules suivant un schéma explicite.

5.2.2.2. Schéma implicite

Les particules sont déplacées suivant un schéma implicite. On constate que le rayon de l'agglomérat n'évolue pas au cours du temps (Figure 166).



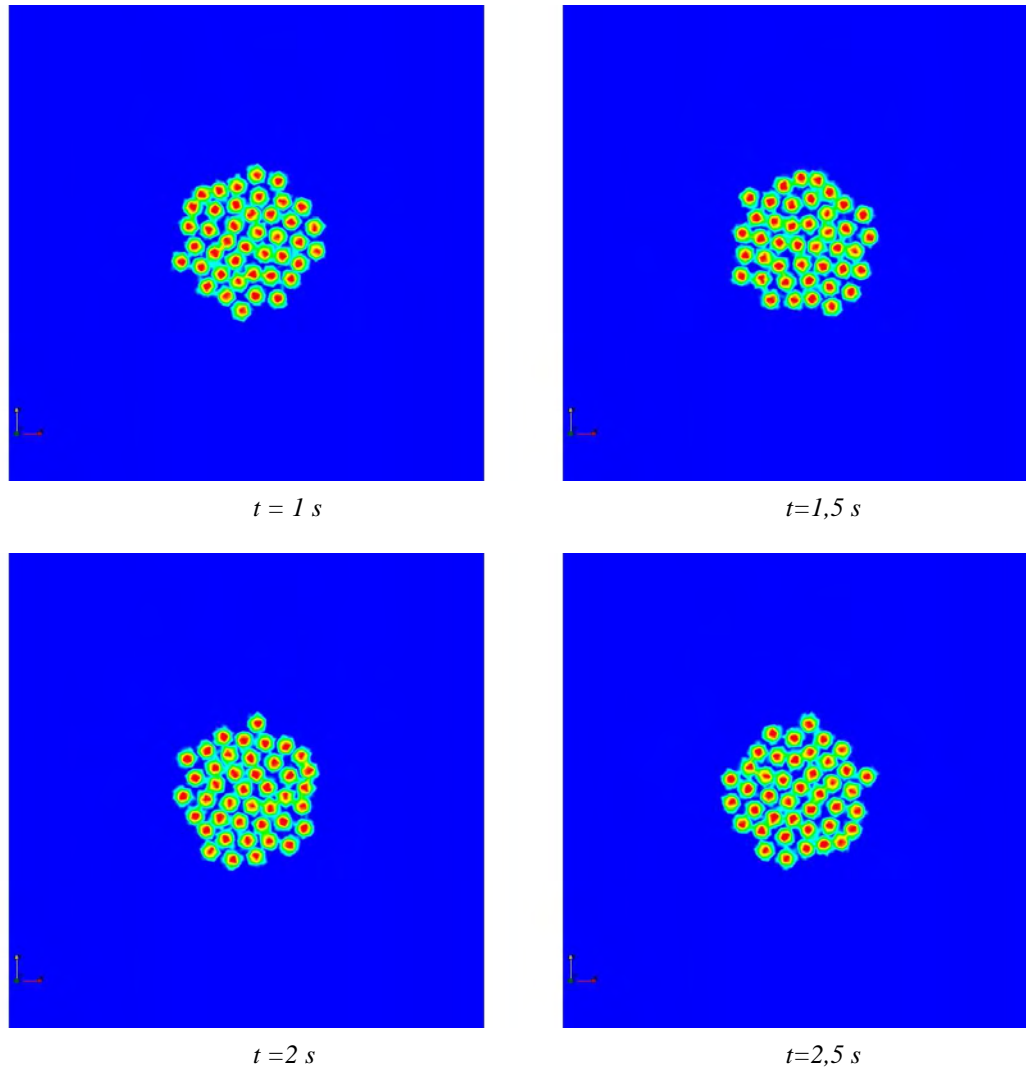


Figure 166 : Comportement d'un agglomérat constitué de 42 particules, soumis à un champ de vitesse de rotation. Le déplacement des particules est effectué selon un schéma implicite

Le graphique présenté Figure 167 représente l'évolution du rapport des rayons $R(t)/R(t_0)$ en fonction du temps dans le cas d'un schéma implicite. Il confirme le fait que le rayon de l'agglomérat évolue très peu au cours du temps. Ce schéma permet aux particules de se déplacer suivant une trajectoire curviligne, donc l'agglomérat conserve sa configuration initiale.

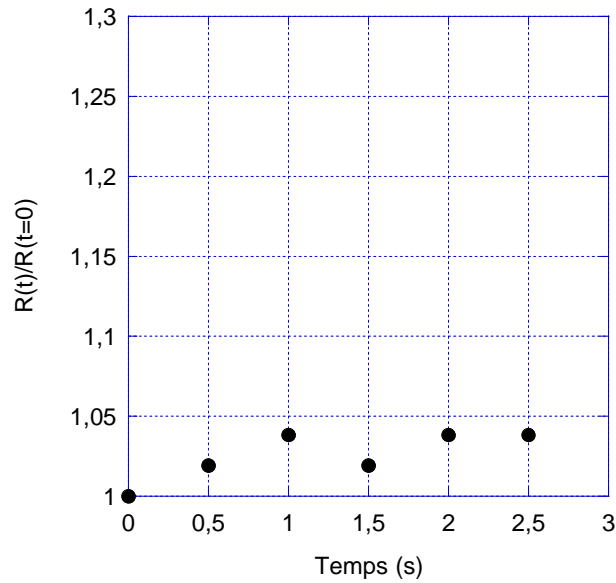


Figure 167 : Représentation du rapport $R(t)/R(t_0)$ dans le cas d'un déplacement des particules suivant un schéma implicite.

5.2.2.3. Conclusion

Cette étude a consisté à soumettre un agglomérat à un champ de vitesse en rotation et à tester son évolution en fonction du schéma numérique utilisé pour le déplacement des particules. Dans le cas où on utilise un schéma explicite, l'agglomérat gonfle au cours du temps. En revanche, dans le cas de l'utilisation d'un schéma implicite, il conserve sa configuration initiale. Le schéma implicite est donc le schéma le plus approprié pour notre étude.

5.2.3. Forces d'adhésion

Nous avons montré que notre modèle de force de cohésion dépend de différents paramètres : η_s , η_f , R_p , R_i . Dans la suite de ce travail, nous avons choisi de caractériser la force de cohésion par deux grandeurs géométriques. La première est la largeur de la zone d'interpénétration, notée Z_i . C'est la région dans laquelle les forces de cohésion des deux particules interagissent. On calcule sa largeur suivant l'axe passant par les centres des deux particules concernées, comme indiqué sur la Figure 168. $Z_i = 2R_i - d$, avec d la distance entre les centres des deux particules et R_i le rayon d'interaction des particules.

Le second paramètre est la largeur de la bande d'interaction E , qui correspond à la largeur de la zone dans laquelle la force de cohésion est appliquée, grâce à l'évolution de la viscosité de η_s à η_f pour R variant de R_p à R_i . Donc, $E = R_i - R_p$.

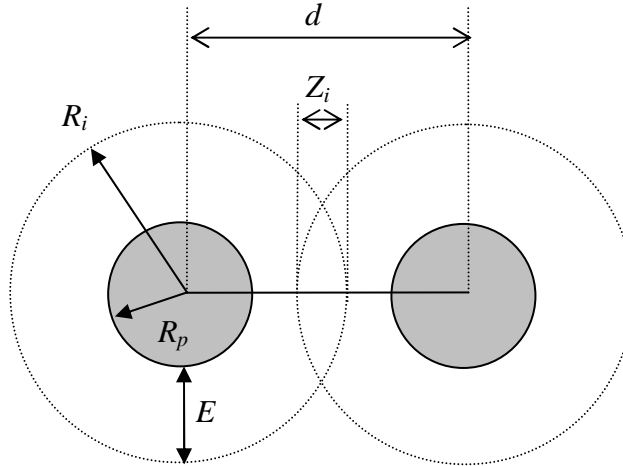


Figure 168 : Schéma de la notion de viscosité de contact

Dans la suite de ce travail, nous caractériserons la configuration de l'agglomérat par la grandeur L , rapport des deux grandeurs décrites ci-dessus, telle que :

$$L = \frac{Z_i}{E} \quad (61)$$

Nous utiliserons donc ces grandeurs dans ce paragraphe dédié à l'étude des paramètres du modèle d'adhésion mis en place. Dans un premier temps, nous présenterons une méthode permettant de maintenir une distance minimale d'interaction, afin d'ajuster notre modèle de force visqueuse. Puis, nous présenterons l'influence de la zone d'interpénétration et de la bande de cohésion sur le comportement de l'agglomérat. Les simulations de cette étude ont été réalisées avec un pc Dell 4 GHz, leur temps de calcul est de quelques heures.

5.2.3.1. Mise en place d'une distance minimale d'interaction

La Figure 169 présente le comportement d'un assemblage de deux particules liées entre elles par la force de cohésion mise en place. Le déplacement des particules se fait suivant un schéma implicite. Les images de la Figure 169 décrivent les différentes étapes suivies par les particules lorsqu'elles effectuent un demi-tour. Afin de faciliter la visualisation, l'une des deux particules est repérée par une flèche. On constate que, sur les images a, b et c de la Figure 169, le champ de vitesse imposé soumet les particules à une force de compression. Elles se rapprochent alors l'une de l'autre jusqu'à se chevaucher. Puis, lorsque les particules atteignent une position verticale (décrite par la Figure 169d), les particules sont alors soumises à une force de traction qui les éloigne l'une de l'autre. On voit sur la Figure 169f que les particules ne se chevauchent plus, mais que l'écart entre leur centre est inférieur à l'écart initial. Ce phénomène s'accroît avec le nombre de tour et empêche tout détachement des particules.

Dans le cas d'un rapport de viscosité plus important, tel que $\eta_s/\eta_f=25$, le même comportement est observé. Les particules s'approchent puis s'éloignent. Ce comportement conduit à un rapprochement des centres au cours du temps et le cœur des particules se chevauche après 1 tour. Dans le cas présenté ici, nous avons choisi volontairement une viscosité η_s faible afin que les particules superposées ne forment pas un amas trop rigide et puissent ainsi éventuellement se séparer.

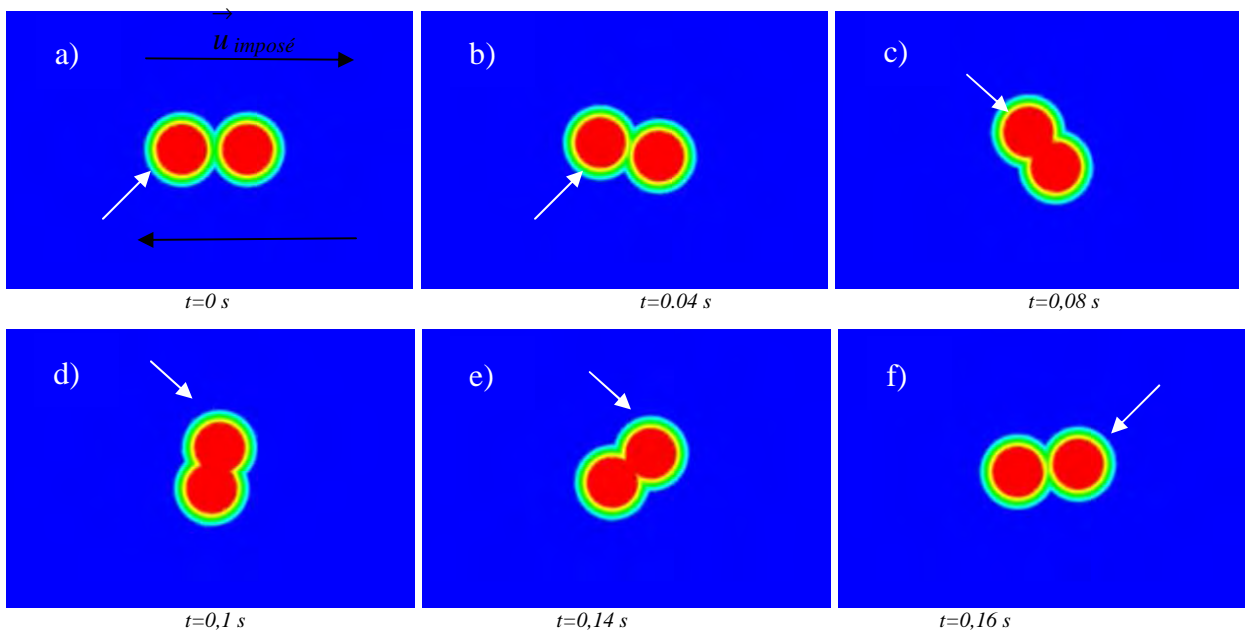


Figure 169 : Comportement d'un assemblage de deux particules liées uniquement par une force visqueuse. Déplacement des particules par un schéma implicite. $\eta_s/\eta_f=6$

L'assemblage de particules se comporte en fait comme deux masses reliées par un ressort. Ceci est dû au fait que les particules sont liées par une seule et unique force, qui agit comme une force d'attraction et une force de répulsion de même valeur. Or, pour empêcher le chevauchement des particules, la force de répulsion doit évoluer de façon exponentielle avec le rapprochement des centres.

Le modèle de force utilisé ne permet donc pas d'empêcher ce phénomène. Nous avons alors mis en place une distance minimale d'interaction, empêchant le chevauchement des particules. Plusieurs auteurs utilisent des méthodes de cette nature pour modéliser la force de répulsion existant entre deux particules. Glowinski et al. (1999) proposent l'expression d'une force de répulsion de courte portée. Pour deux particules i, j , respectivement de rayon R_i et R_j , l'expression de la force est la suivante :

$$\vec{F}_{i,j} = \frac{c_{i,j}}{\varepsilon} \left(\frac{d_{i,j} - R_i - R_j - \rho}{\rho} \right) \frac{\vec{G}_i \vec{G}_j}{d_{ij}} \quad (62)$$

Pour $R_i + R_j \leq d_{ij} \leq R_i + R_j + \rho$

et

$$\left| \vec{F}_{i,j} \right| = 0 \quad \text{si } d_{ij} \geq R_i + R_j$$

$$\left| \vec{F}_{i,j} \right| = \frac{c_{i,j}}{\varepsilon} \quad \text{si } d_{ij} = R_i + R_j \quad (63)$$

avec $c_{i,j}$ un facteur d'échelle, ε un petit nombre positif, d_{ij} la distance entre les particules i et j , ρ le facteur de la force de répulsion, et $G_i G_j$ les centres de masse des deux particules. Diaz-Goano et al. (2003) ont testé cette méthode. Ils expliquent que le choix des paramètres $c_{i,j}$ et ε est très important, mais que leurs valeurs sont difficiles à déterminer car elles peuvent varier énormément en fonction des cas. Les auteurs proposent alors une seconde approche, semblable à celle que nous avons mise en place dans ce travail.

Elle consiste à commencer par déterminer si la distance entre deux particules est inférieure à une distance limite choisie, notée d_{lim} , qui dépend du rayon des particules et du rayon d'interaction. Si la distance est inférieure, alors la force de répulsion est calculée de façon itérative et le déplacement des particules se fera suivant une ligne passant entre les centres des deux particules concernées.

L'algorithme pour N particules, de même rayon, est le suivant :

Initialisation $i = 0$, $j = 0$

Boucle sur i pour $0 \leq i \leq N$

Boucle sur j pour $i + 1 \leq j \leq N$

Calcul de la direction \vec{D}_{ij} entre la $i^{\text{ème}}$ particule et la $j^{\text{ème}}$ particule

$$\vec{D}_{i,j} = \frac{X_i - X_j}{|X_i - X_j|} \quad (64)$$

Avec X_i et X_j les centres des particules i,j .

Calcul de la distance entre les particules $d_{i,j}$:

$$d_{i,j} = |X_i - X_j| \quad (65)$$

Si $d_{i,j} \leq d_{\text{lim}}$, déplacement des particules

$$\Delta = d_{\text{lim}} - d_{i,j} \quad (66)$$

$$X_i = X_i + \vec{D}_{ij} \times \frac{\Delta}{2}$$

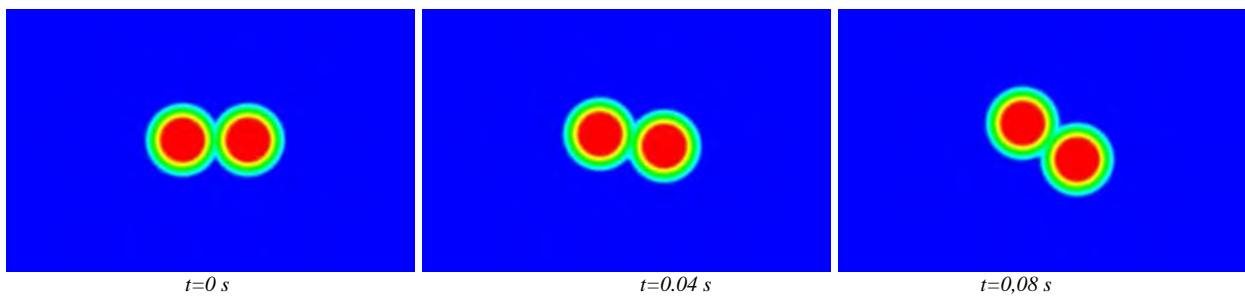
$$X_j = X_j - \vec{D}_{i,j} \times \frac{\Delta}{2}$$

Fin Si

$$j = j + 1 \quad (67)$$

$$i = i + 1 \quad (68)$$

Le cas présenté sur la Figure 169 a donc été à nouveau simulé en prenant en compte la distance minimale d'interaction. Les résultats de cette simulation numérique sont présentés sur la Figure 170.



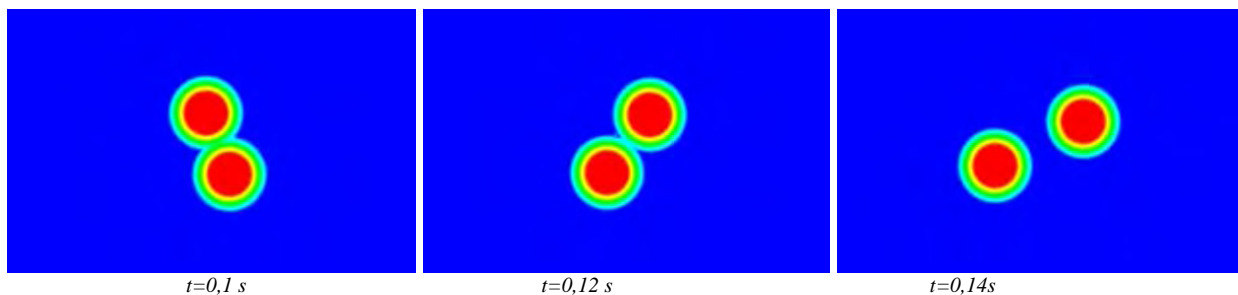


Figure 170 : Comportement d'un assemblage de deux particules liées par une force visqueuse et prenant en compte une distance minimale d'interaction. Déplacement des particules par un schéma implicite. $\eta_s/\eta_f=6$

L'assemblage de particules effectue un premier quart de tour, pendant lequel il est soumis à une force de compression. La distance minimale d'interaction joue alors son rôle. Elle empêche tout chevauchement ou rapprochement des particules au delà de cette distance. Puis, au quart de tour suivant, l'assemblage est en traction, le cisaillement est suffisant pour séparer les particules. La distance minimale permet donc de corriger le chevauchement des particules.

Dans le cas d'agglomérats comportant un grand nombre de particules, plusieurs itérations peuvent être nécessaires pour que l'ensemble des particules respecte cette condition. La Figure 171 présente un exemple pour un agglomérat de 34 particules, après 5 itérations.

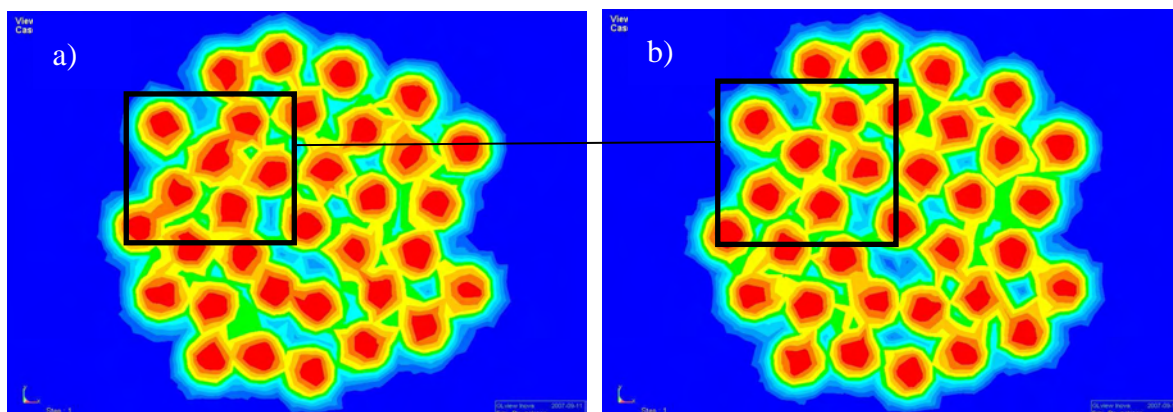


Figure 171 : Influence de la distance minimale d'interaction sur un agglomérat constitué de 34 particules. a) Agglomérat sans la correction de la distance minimale d'interaction, b) Agglomérat dont la distance minimale d'interaction a été prise en compte, après 5 itérations.

Nous avons mis en place une méthode de correction de la position des particules, afin d'éviter le chevauchement de leur cœur, qui n'a aucune signification physique. Cette méthode consiste à imposer une distance minimale entre chaque particule.

Dans la suite, cette modification ne sera pas prise en compte dans la totalité des cas. En effet, tout au long de ce travail, nous avons réalisé des simulations à partir desquelles nous avons observé les problème, puis corrigé et amélioré le modèle utilisé. Par manque de temps, nous n'avons pas pu refaire toutes les simulations avec le modèle le plus évolué. Aussi, pour chaque étude, nous précisons dans quelle configuration a été réalisée la simulation présentée.

5.2.3.2. Influence de la largeur de la zone d'interpénétration

Cette étude est effectuée à partir de simulations pour lesquelles le déplacement des particules se fait suivant un schéma implicite et la distance minimale d'interaction n'est pas prise en compte.

Nous avons testé trois configurations différentes, en faisant varier la largeur de la bande d'interpénétration Z et en gardant la largeur de la bande d'interaction E constante. Par conséquent, la valeur de L varie et, plus elle sera importante, plus la cohésion sera forte. Les résultats sont présentés sur la Figure 172, la Figure 173 et la Figure 174.

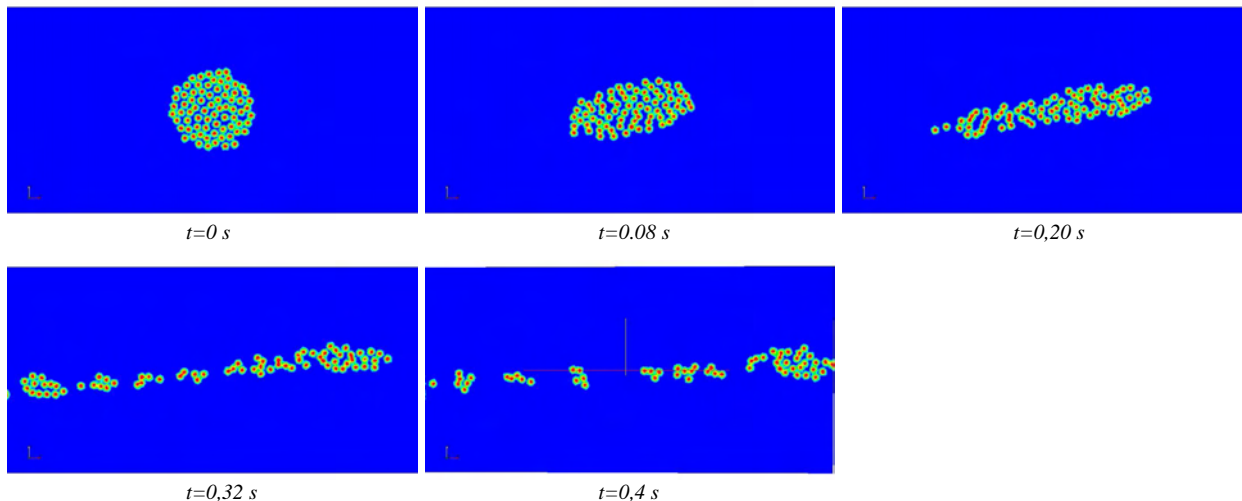
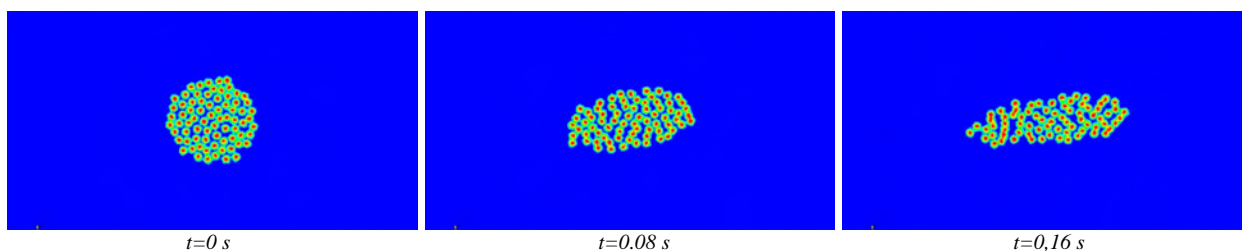


Figure 172 : Agglomérat de 74 particules. $L = 0,40$; $Z = 0,0044 \text{ mm}$; $\eta_s/\eta_f = 25$, $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$

On constate, sur la Figure 172, que l'agglomérat commence par tourner sur lui-même avant de s'orienter dans l'écoulement et de se casser en plusieurs fragments. Après 0,4 s, on observe un fragment principal, constitué de quelques dizaines de particules, et des particules dispersées dans la matrice en petits agglomérats constitués de quelques unités uniquement (4 ou 5).

Cette première simulation permet d'observer la dispersion de la charge. On constate un allongement de l'agglomérat dans l'écoulement. Ce problème est également rencontré par les auteurs traitant ce sujet [Fanelli et al. (2006a), Higashitani et al. (2001)]. Aussi, il semble délicat de définir s'il s'agit de rupture ou d'érosion. En effet, les particules se détachent par petits paquets, ce qui peut faire penser à de l'érosion, mais sur un temps très court qui correspondrait plutôt à de la rupture. Le comportement observé semble être un mécanisme intermédiaire entre les deux processus.



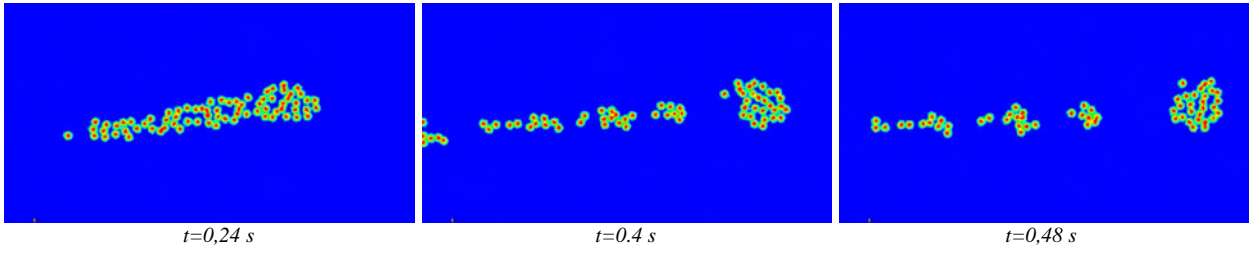


Figure 173 : Agglomérat de 74 particules. $L = 0,45$; $Z = 0,0050 \text{ mm}$; $\eta_s/\eta_f = 25$, $\dot{\gamma} = 30\text{s}^{-1}$

La simulation de la Figure 173 présente le cas où $L = 0,45$ (la zone d'interaction est plus large que dans le cas précédent). L'agglomérat a un comportement très similaire à ce que nous avons observé dans le cas de la Figure 172 ($L = 0,40$) et le temps nécessaire pour disperser l'agglomérat est du même ordre de grandeur. De plus, on constate également 4 ou 5 fragments distincts, quatre d'entre eux sont de petites tailles et le cinquième fragment est de taille plus importante. Cependant, ces différentes entités ont une taille plus importante que dans le cas précédent, les petits fragments sont constitués de 10 à 20 particules et le plus gros assemblage à un rayon d'environ 0,1 mm. Cette différence est due au fait de l'élargissement de la zone d'interpénétration, ce qui conduit à une cohésion plus forte entre les particules.

Enfin, un troisième cas est présenté sur la Figure 174, la largeur de la zone d'interpénétration est à nouveau augmenté ($L = 0,63$). On constate qu'au départ l'agglomérat commence par se déformer, comme nous avons pu le voir dans les cas précédents (Figure 172 et Figure 173). Quelques particules se détachent et vont se disperser dans la matrice. Puis, une fois ces quelques particules érodées, l'agglomérat tourne sur lui-même sans que sa morphologie n'évolue au cours du temps.

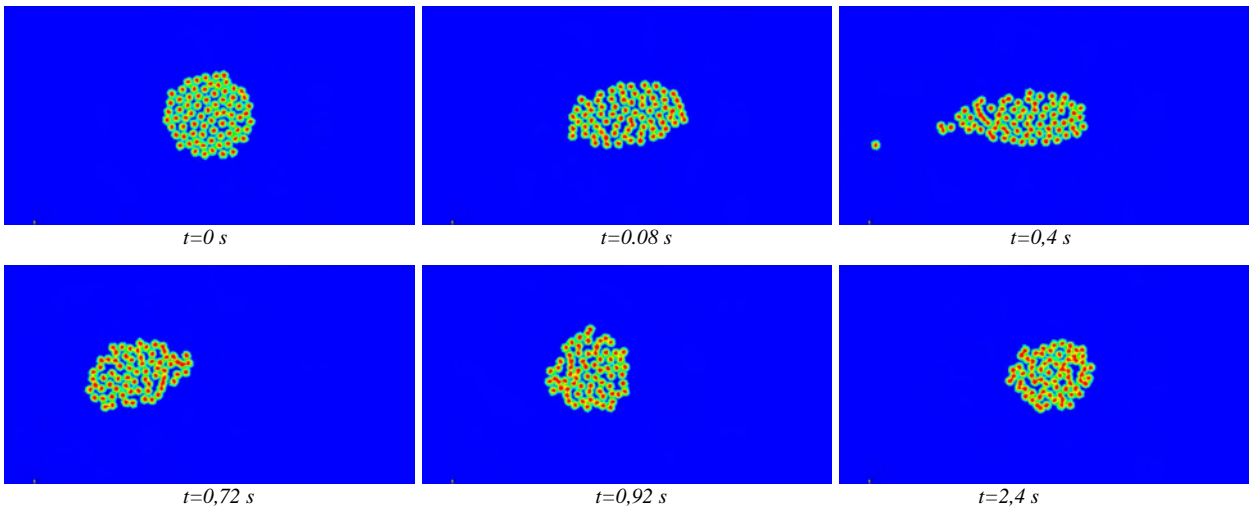


Figure 174 : Agglomérat de 74 particules. $L = 0,63$; $Z = 0,0070 \text{ mm}$; $\eta_s/\eta_f = 25$, $\dot{\gamma} = 30\text{s}^{-1}$

Ces exemples montrent l'importance la taille de la zone d'interpénétration sur le comportement d'agglomérats.

Les résultats sont présentés sur la Figure 175. On constate une évolution linéaire du nombre de particules détachées en fonction du temps, pour les trois configurations testées. De plus, on remarque que, dans les cas où la valeur de L est de 0,4 et 0,45, les pentes des droites sont du même ordre de grandeur. Ceci confirme que les agglomérats se dispersent à la même vitesse et donc que les deux agglomérats ont des comportements équivalents. Néanmoins, le mécanisme est déclenché après un temps plus long dans le cas où $L = 0,45$. Cette configuration nécessite un apport d'énergie plus important pour disperser les particules qui la composent.

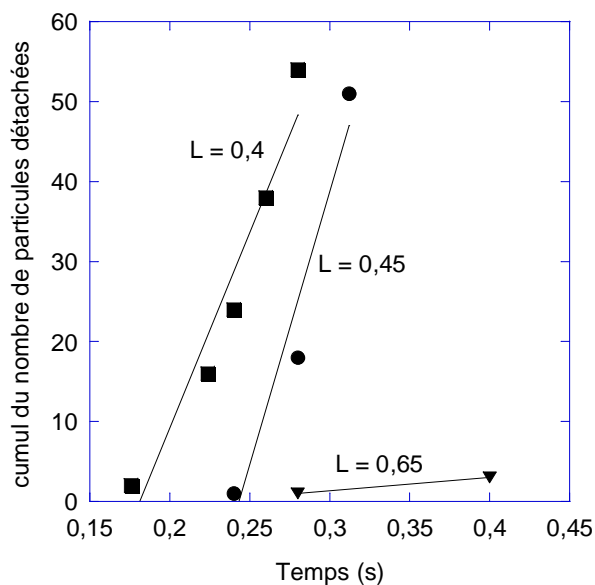


Figure 175 : Evolution du nombre de particules érodées en fonction du temps pour trois viscosités de contact L : 0,4 ; 0,45 ; 0,65, $\eta_s / \eta_f = 25$, $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$

La largeur de la zone d'interpénétration semble être l'un des paramètres qui contrôlent le déclenchement du mécanisme de dispersion de l'agglomérat. Si elle est trop large, la dispersion n'a pas lieu, l'agglomérat reste dans son état initial. Dans le cas où la dispersion a lieu, ce paramètre ne semble pas avoir d'influence sur la nature du mécanisme et sa vitesse, dans la gamme de paramètres étudiés.

5.2.3.3. Influence de la largeur de la bande d'interaction

Cette étude est effectuée à partir de simulations prenant en compte un schéma implicite pour le déplacement des particules et la distance minimale d'interaction.

Pour réaliser cette étude, nous avons fixé la largeur de la zone d'interpénétration Z et nous avons fait varier la largeur de la zone d'interaction des particules E . La vitesse imposée sur les bords est de 30 mm/s. Les résultats sont présentés sur la Figure 176, la Figure 177 et la Figure 178.

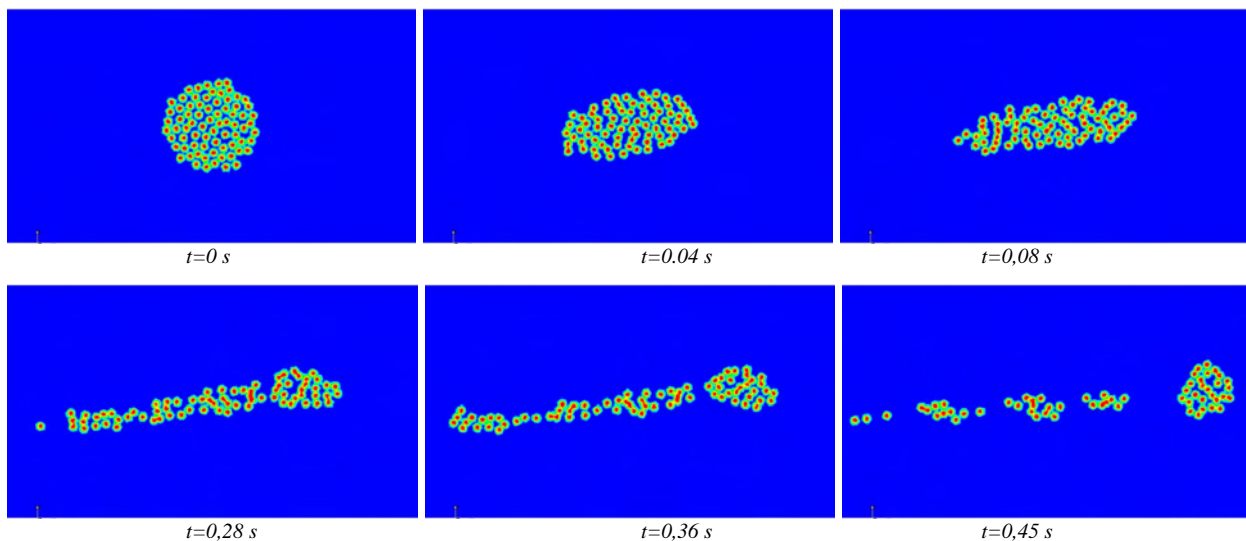
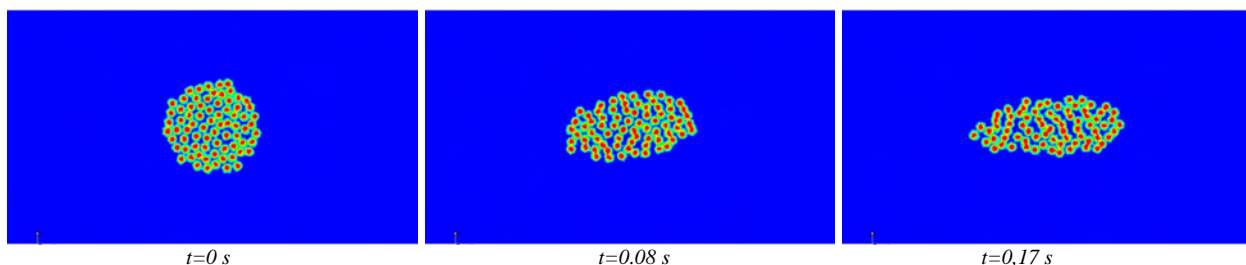


Figure 176 : Comportement d'un agglomérat de 74 particules. $L = 0,45$; $E = 0,011$ mm ; $\eta_s / \eta_f = 25$,
 $\dot{\gamma} = 30$ s⁻¹

On peut voir sur la Figure 176 que l'agglomérat tourne sur lui-même puis s'aligne et se déforme dans le sens de l'écoulement jusqu'à se séparer en 5 fragments distincts. Quatre d'entre eux sont de petite taille (quelques particules forment un fragment d'environ 0.08 mm de rayon), et le cinquième fragment est de taille plus importante (avec un rayon d'environ 0,1 mm). A nouveau, il semble difficile de définir quel type de mécanisme est activé, car les particules se détachent par petits paquets, dans un temps très court.



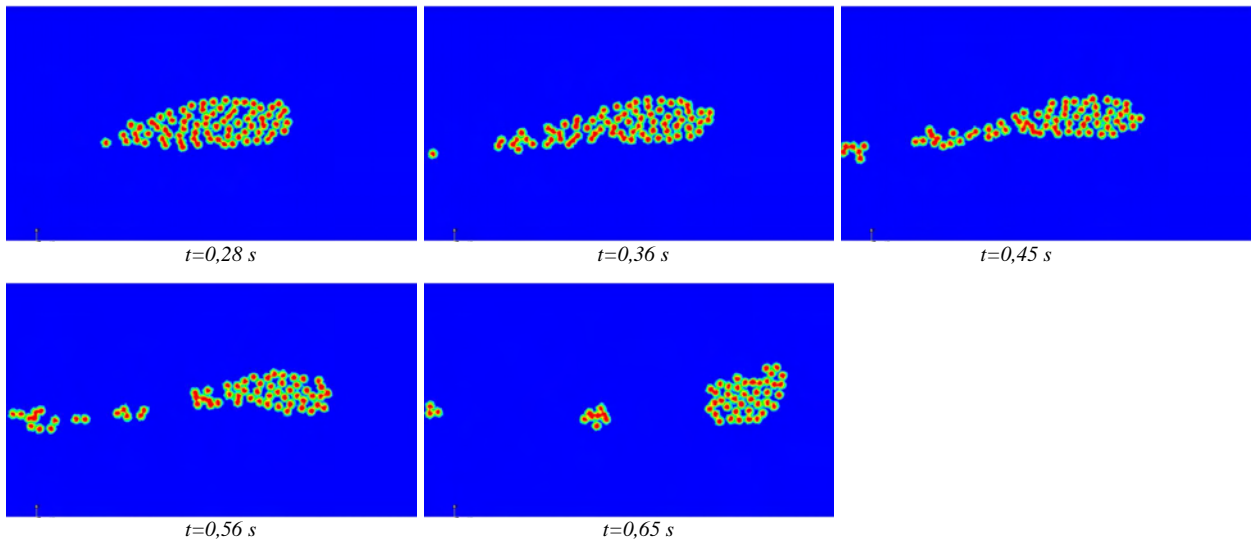
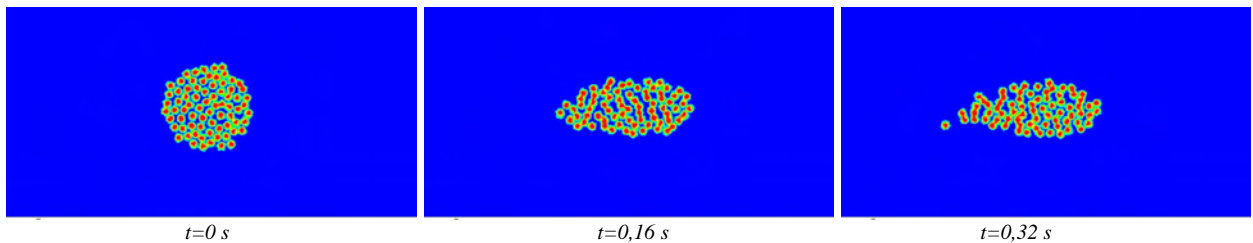


Figure 177 : Comportement d'un agglomérat de 74 particules. $L = 0,53$; $E = 0,009 \text{ mm}$; $\eta_s / \eta_f = 25$,
 $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$

Dans le cas de la Figure 177, la zone d'interaction est plus étroite, donc la pente de la viscosité de cohésion est plus élevée. Ceci implique que la force d'adhésion est plus importante. Ceci est confirmé sur la Figure 177. A première vue, le mécanisme de dispersion semble très proche de ce que nous avons pu observer dans le cas précédent, cependant on remarque que la dispersion se fait sur un temps plus long et que les fragments engendrés sont de tailles différentes. Les petits fragments sont uniquement constitués de 2 ou 3 particules et le fragment principal à un rayon plus important (environ 0,15 mm).

Un troisième cas est présenté sur la Figure 178. La valeur de E est faible. Au départ quelques particules périphériques se détachent de l'agglomérat parent puis, une fois ces éléments érodés, l'agglomérat tourne sur lui-même sans que sa configuration évolue. Cependant, une évolution est peut-être possible dans un temps beaucoup plus long. La dispersion est rendue difficile par une force de cohésion trop importante. La viscosité évolue avec une pente très raide, car la zone d'interaction est étroite. On observe alors un comportement identique à celui observé lorsque la zone d'interpénétration est large (Z grand).



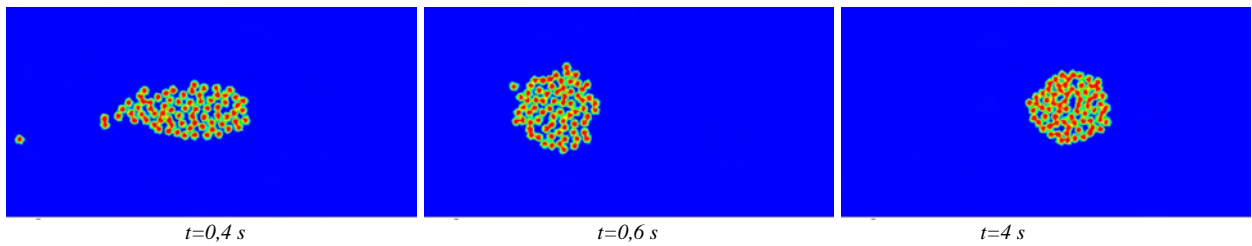


Figure 178 : Comportement d'un agglomérat de 74 particules. $L=0,56$; $E = 0,006 \text{ mm}$; $\eta_s/\eta_f = 25$,
 $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$

La Figure 179 présente le nombre de particules détachées en fonction du temps pour les trois configurations étudiées. On constate que, pour chaque valeur de L , l'évolution est linéaire. La pente de ces droites dépend de la valeur de E : plus L est faible (E large), plus la pente de la viscosité est faible, donc la vitesse d'évolution du mécanisme est rapide. En revanche, la valeur de E ne semble pas influencer le déclenchement du mécanisme.

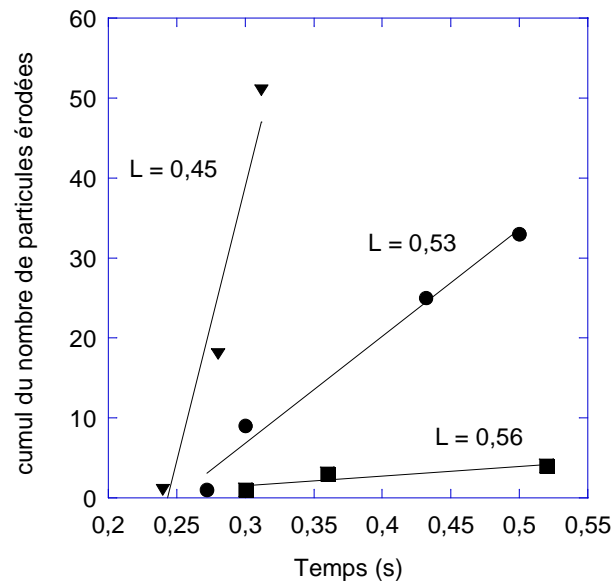


Figure 179 : Evolution du cumul du nombre de particules érodées en fonction du temps en fonction du rayon d'interaction. $\eta_s/\eta_f = 25$. Trois valeurs de L sont étudiées : 0,45 ; 0,53 ; 0,56

Cette étude montre l'importance de la largeur de la zone d'interaction et donc de la pente de la viscosité de cohésion. Pour une zone d'interaction large, la dispersion sera rapide. En revanche, si celle-ci est trop étroite, la dispersion ne peut plus avoir lieu.

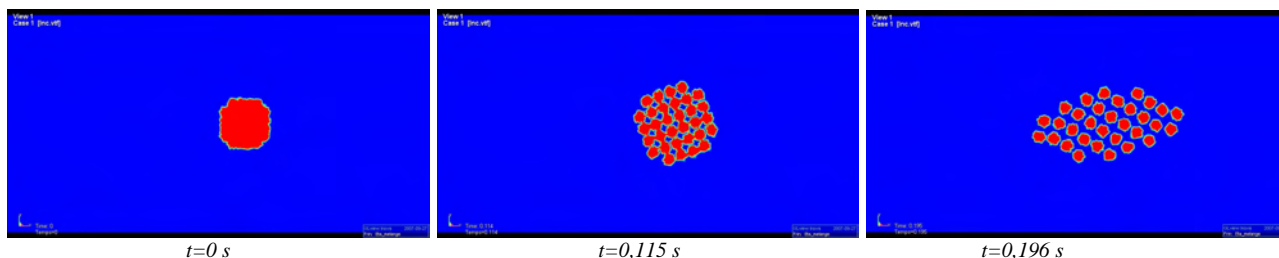
5.3. Application à la dispersion d'agglomérats

Ce paragraphe est dédié à l'utilisation du modèle de dispersion mis en place. Dans un premier temps, nous chercherons à étudier le comportement d'un agglomérat en fonction du taux de cisaillement appliqué. Puis, ayant fait le choix de traiter les mécanismes observés comme de l'érosion, nous étudierons plus précisément l'influence du cisaillement sur celle-ci, à partir de simulations en deux dimensions, puis trois dimensions. Enfin, nous présenterons le cas d'un agglomérat constitué de 1000 particules.

5.3.1. Mécanismes de dispersion d'un amas

Différents travaux [Rwei et al. (1990 et 1991), Bohin et al (1996)], présentés au paragraphe 5.1.3, ont montré que le taux de cisaillement influence le mécanisme de dispersion. Ces auteurs ont observé qu'un taux de cisaillement faible entraîne l'érosion, alors qu'un taux de cisaillement important conduit à un mécanisme de rupture. L'étude bibliographique a également montré la difficulté, rencontrée par les différents auteurs, pour définir clairement ces notions. Afin de lever cette ambiguïté, dans notre cas, nous définirons la rupture par la séparation de l'agglomérat en quelques gros fragments et l'érosion par une diminution progressive du rayon de l'agglomérat. Nous ne considérerons pas les effets de temps comme un paramètre discriminant pour ces mécanismes.

L'objectif de cette étude est donc de déterminer si notre modèle permet de retrouver ces caractéristiques. Nous avons soumis un agglomérat à différents taux de cisaillement. Pour les simulations exploitées dans ce paragraphe, le déplacement des particules se fait à l'aide d'un schéma explicite et la distance minimale d'interaction n'est pas prise en compte. Le maillage est de 21000 noeuds. Le temps de calcul est de quelques heures avec un pc Dell 4 GHz. La taille initiale des agglomérats est de 0,21 mm, ils sont constitués de 34 particules. Le rapport des viscosités est : $\eta_s/\eta_f = 1000$. Deux taux de cisaillement ont été testés : 50 s^{-1} et 65 s^{-1} . La distance de l'entrefer est de 1 mm. La Figure 180 et la Figure 181 présentent les résultats obtenus.



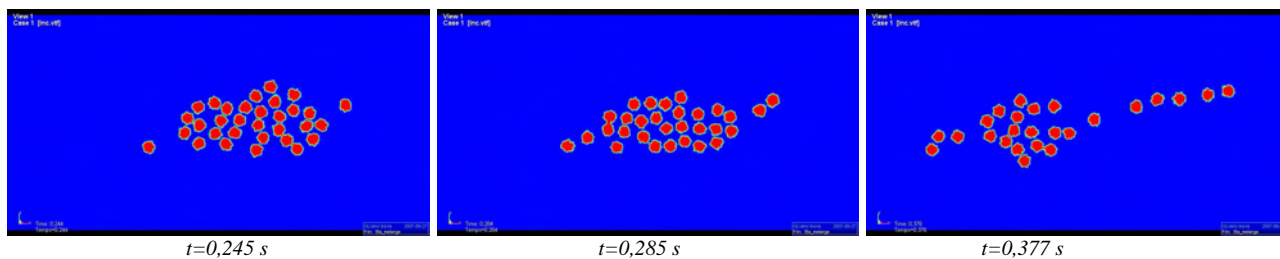


Figure 180 : Dispersion d'un agglomérat constitué de 34 particules. $\eta_s/\eta_f=1000$, $\dot{\gamma}=50s^{-1}$ $R_p = 0,05$ mm, $R_a = 0,23$ mm

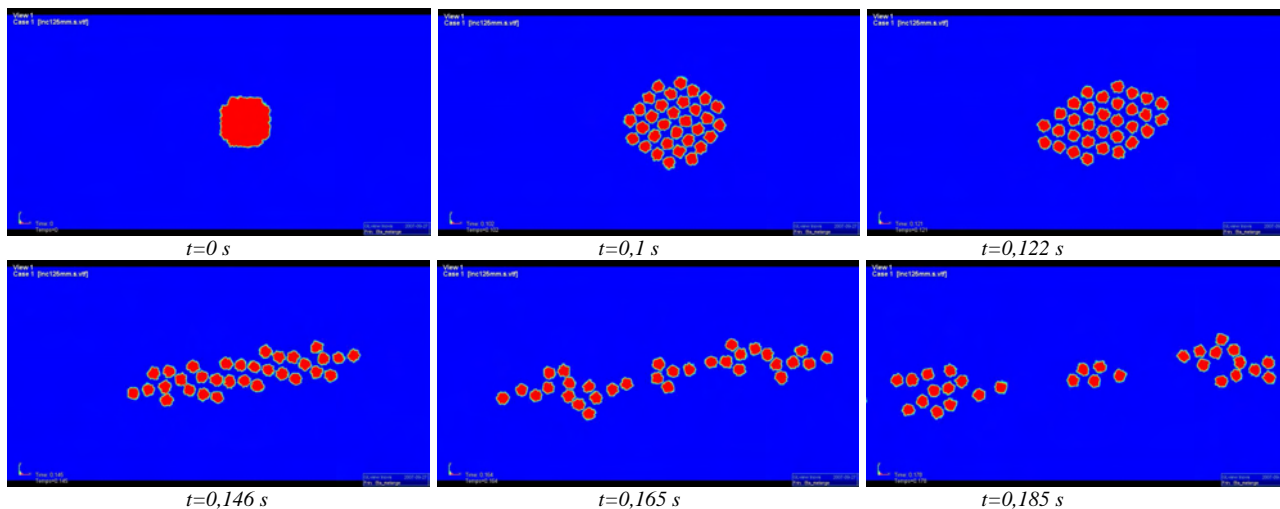


Figure 181 : Dispersion d'un agglomérat constitué de 34 particules. $\eta_s/\eta_f=1000$, $\dot{\gamma}=65s^{-1}$ $R_p = 0,05$ mm, $R_a = 0,23$ mm

Pour ces deux simulations, on observe que l'agglomérat tourne sur lui-même au centre de l'écoulement, puis il gonfle au cours du temps. Ce phénomène, dû à l'utilisation d'un schéma explicite pour le déplacement des particules, est détaillé au paragraphe 5.2.2. Ensuite, l'agglomérat se disperse dans la matrice. Son comportement dépend alors du taux de cisaillement appliqué. Dans le cas d'un taux de cisaillement de $50 s^{-1}$ (Figure 180), quelques particules se détachent de manière progressive de l'agglomérat. L'agglomérat semble être érodé. Dans le cas d'un taux de cisaillement plus élevé de $65 s^{-1}$ (Figure 181), l'agglomérat se sépare en trois fragments distincts. Ce phénomène est alors comparable à un comportement de rupture.

Ce travail préliminaire montre donc clairement que notre modèle de cohésion semble capable de reproduire les mécanismes de dispersion (érosion et rupture) observés expérimentalement bien que le modèle de force utilisé soit simple.

5.3.2. Etude de la cinétique de dispersion

Dans de nombreux cas, tels que ceux présentés sur la Figure 177 par exemple, il est difficile de déterminer, avec précision, si nous sommes en présence de rupture ou d'érosion. Le mécanisme observé paraît être un comportement intermédiaire entre ces deux phénomènes. Cependant, on y observe un détachement progressif des particules, donc nous choisissons de traiter ces cas comme de l'érosion.

Dans ce paragraphe, nous étudierons donc la cinétique de dispersion et l'influence du taux de cisaillement sur celle-ci. Ce travail porte sur des simulations réalisées en deux dimensions et trois dimensions.

5.3.2.1. Influence du taux de cisaillement sur le mécanisme d'érosion

Une première étude en 2D avait été présentée dans Leboeuf et al. (2006). Ces résultats avaient été obtenus en utilisant un schéma explicite pour le déplacement des particules et ils ne prenaient pas en compte la distance minimale d'interaction entre les particules. Nous avons donc approfondi cette étude en utilisant le nouveau schéma implicite, ainsi que la méthode permettant de garder une distance minimale entre les particules.

5.3.2.1.1. Cas 2D

Nous avons voulu quantifier l'influence de la contrainte sur la cinétique d'érosion. Il y a deux possibilités pour faire varier la contrainte $\tau = \eta \dot{\gamma}$:

- soit modifier le taux de cisaillement,
- soit changer la viscosité de la matrice.

Il nous est difficile de modifier la viscosité de la matrice sans influencer la force d'interaction, nous avons donc choisi de faire varier la contrainte en jouant sur le taux de cisaillement.

Au regard de l'étude bibliographique présentée au paragraphe 2.1.3, nous avons choisi d'exploiter les résultats obtenus à l'aide du modèle déterminé par Collin [Collin (2004), Collin et Peuvrel-Disdier (2005)]. L'auteur a établi ce modèle à partir de résultats expérimentaux réalisés avec des agglomérats de noir de carbone immergés dans un fluide newtonien. La cinétique de dispersion est modélisée par une loi volumique, c'est-à-dire qu'elle est fonction du volume érodé au cours du temps. Dans notre cas, le volume érodé équivaut au nombre de particules détachées de l'agglomérat parent au cours du temps.

Quatre taux de cisaillement ont été étudiés : 12, 15 et 30 s⁻¹, pour des agglomérats de 0,2 mm. L'entrefer de l'écoulement est de 1mm. Les caractéristiques des particules sont constantes : le rapport

$\eta_s/\eta_f = 25$, le rayon des particules $L = 0,50$. Les cinétiques obtenues, en fonction du temps, sont représentées sur la Figure 182.

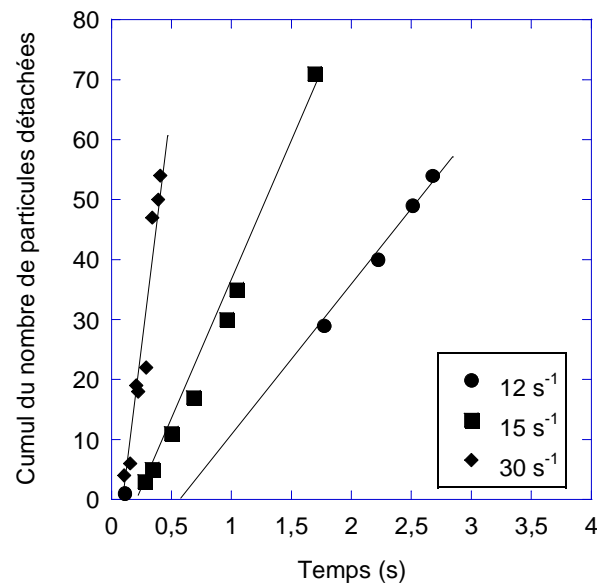


Figure 182 : Effet du taux de cisaillement sur la cinétique d'érosion en fonction du temps.

On remarque que l'évolution du nombre de particules détachées en fonction du temps est linéaire et que les droites passent par l'origine. De plus, on constate que plus le taux de cisaillement augmente, plus l'érosion est rapide. Ces résultats sont qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur l'influence du taux de cisaillement sur la dispersion [Scurati et al. (2002), Collin (2004) : Figure 148]. Cependant, l'ordre de grandeur des temps nécessaires pour disperser l'agglomérat est très inférieur dans le cas de nos simulations, par rapport à celui observé expérimentalement.

Si l'évolution du nombre de particules détachées est maintenant tracée en fonction de la déformation (Figure 183), on constate qu'à même déformation, plus le taux de cisaillement (ou la contrainte) est important, plus l'amas s'érode. En effet, le taux d'érosion (ou la pente de la droite k) est alors plus élevé.

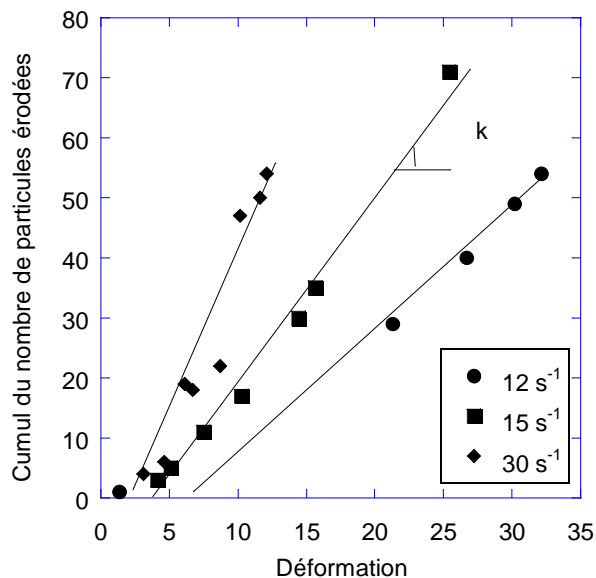


Figure 183 : Effet du taux de cisaillement sur la cinétique d'érosion en fonction de la déformation.

Il est alors possible de donner une représentation différente des résultats, comme le font Collin et Peuvrel-Disdier [Collin et Peuvrel-Disdier (2005)], en traçant le nombre de particules érodées en fonction de la contrainte appliquée, à même quantité de déformation (Figure 184).

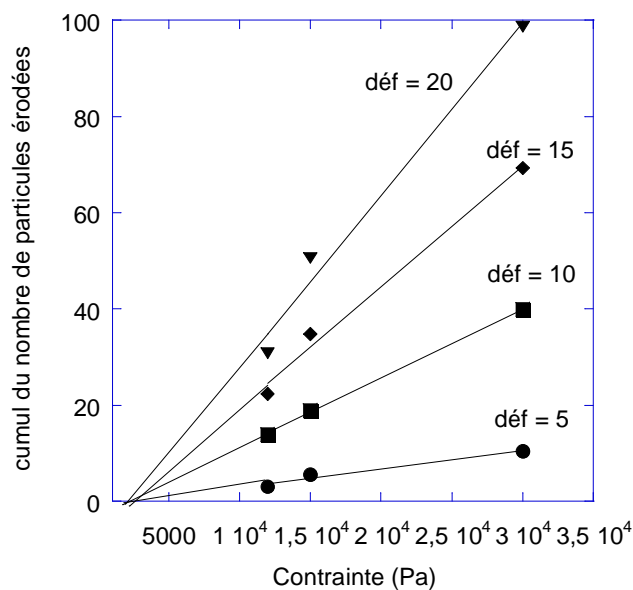


Figure 184 : Effet de la contrainte sur la cinétique d'érosion

Cette représentation permet de montrer que, pour une déformation donnée, le nombre de particules érodées varie linéairement avec la contrainte (on obtient une droite pour chaque valeur de déformation). De plus, comme l'a montré Collin (2004), ces différentes droites se croisent en un même point, qui correspond à la contrainte limite au dessous de laquelle il n'y a pas érosion. On peut donc déterminer graphiquement une contrainte critique d'érosion, notée τ_c .

Si l'on trace maintenant l'évolution du taux d'érosion k (ou pente du nombre de particules érodées) en fonction de la contrainte appliquée, on obtient une droite (Figure 185), telle que $k = \alpha(\tau - \tau_c)$, avec α la pente de la droite représentant k en fonction de la contrainte.

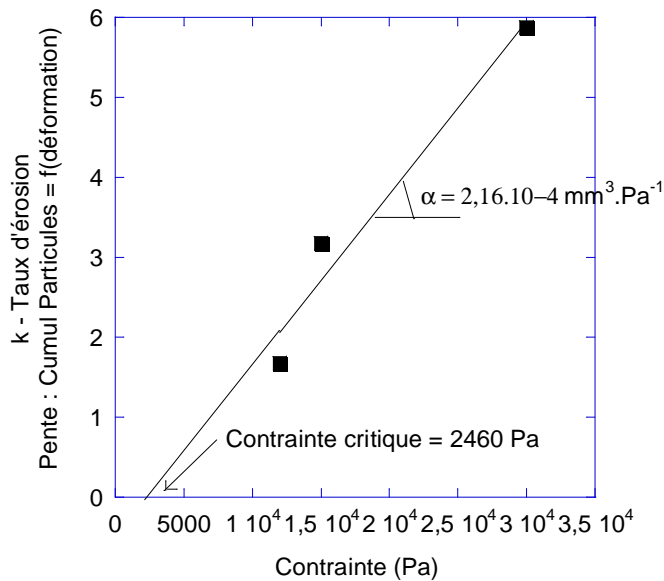


Figure 185 : Variation du taux d'érosion en fonction de la contrainte.

Collin (2004) a montré qu'une courbe maîtresse peut être obtenue en traçant le cumul du nombre de particules en fonction des paramètres α et τ_c , pour l'ensemble des cinétiques obtenues. Le modèle obtenu par Collin (2004) est alors :

$$R_0^3 - R_t^3 = \alpha(\tau - \tau_c) \dot{\gamma} t \quad (69)$$

Pour notre étude, la courbe maîtresse est présentée sur la Figure 186. On constate que les courbes sont plus ou moins superposées. On a bien une courbe maîtresse pour toute taille d'amas et contrainte appliquée. On donne les paramètres obtenus dans le Tableau 16.

La courbe maîtresse obtenue permet de déterminer la volume érodé d'un amas à chaque temps t (ou déformation), quelle que soit la contrainte appliquée pour le jeu de paramètres utilisé pour cette étude (R_p , R_i , η_s/η_f). Les paramètres de la courbe maîtresse sont présentés dans le Tableau 16, ainsi que ceux déterminés par Collin (2004). On constate qu'il y a un facteur 10 entre les deux jeux de valeurs. Ceci peut avoir différentes causes, comme par exemple la valeur de la viscosité de la matrice. Elle est d'environ 10^5 Pa.s dans l'étude de Collin, alors que, dans notre cas, elle est de 10^4 Pa.s. Ensuite, ces différences peuvent également être dues au modèle de force utilisé. En effet, on constate que, pour l'étude numérique, les temps nécessaires pour disperser l'agglomérat sont très courts (quelques secondes), par rapport à ceux mesurés expérimentalement (environ 1 heure). Les forces d'adhésion, appliquées dans notre modèle, semblent donc trop faibles. Ensuite, les agglomérats modélisés sont constitués uniquement d'une centaine de particules, alors que, dans la réalité, un

agglomérat de noir de carbone est un assemblage de plusieurs milliers de particules. Ces différentes causes peuvent peut être expliquer ce décalage.

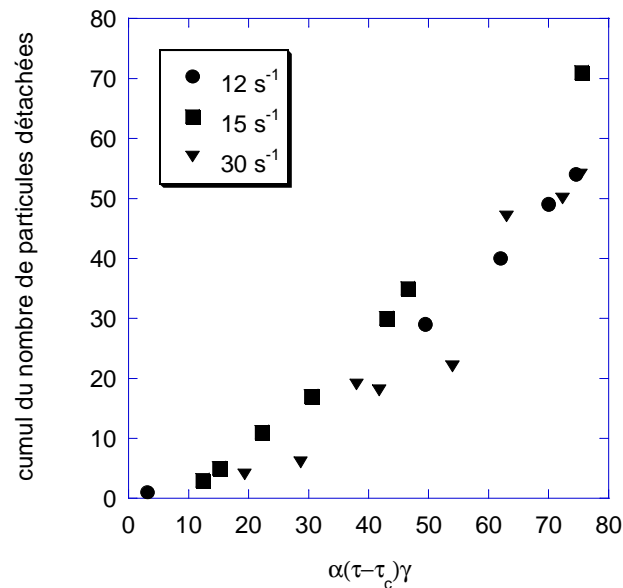


Figure 186 : Courbe maîtresse d'érosion

Paramètres	α (mm ³ Pa ⁻³)	τ_c (Pa)
Valeurs Collin (2004)	$1,78 \cdot 10^{-5}$	71400
Valeurs numériques	$2,16 \cdot 10^{-4}$	2460

Tableau 16 : Paramètres de la courbe maîtresse d'érosion obtenus par Collin (2004) pour le couple de produits SBR/N234 et pour l'étude numérique

Nous avons modélisé la dispersion d'un agglomérat constitué d'un assemblage de particules liées entre elles par le modèle de force visqueuse mis en place. Nous avons montré que la cinétique de dispersion de l'agglomérat suit la loi déterminée par Collin (2004). En effet, en traçant le nombre de particules détachées en fonction de la déformation, on obtient une droite de pente k (taux d'érosion). De plus, nous avons également retrouvé l'existence d'une contrainte critique τ_c ainsi que le comportement linéaire du taux d'érosion k avec la contrainte tel que $k = \alpha(\tau - \tau_c)$. Tout ces résultats permettent de construire la courbe maîtresse décrite par $R_0^3 - R_t^3 = \alpha(\tau - \tau_c)\dot{\gamma}t$. Cette courbe est valable pour toute contrainte, dans une configuration donnée. Il suffit simplement de déterminer α et τ_c . Dans notre cas, nous avons obtenu des valeurs plus faibles d'un facteur 10. Ce travail valide le modèle d'interaction en montrant qu'il permet de modéliser le comportement de l'agglomérat de manière réaliste et qu'il permet de faire une étude qualitative du mécanisme de dispersion. Il serait intéressant de compléter ce travail par une étude similaire en faisant varier la

taille de l'agglomérat, comme le fait Collin (2004), afin de tracer une courbe maîtresse valable pour toute contrainte et toute taille d'amas.

5.3.2.1.2. Cas 3D

Afin de confirmer les résultats obtenus précédemment, nous avons réalisé une étude sur l'influence du taux de cisaillement en 3 dimensions [Leboeuf (2006)].

Les calculs sont réalisés dans un domaine spatial parallélépipédique. Le déplacement des particules se fait suivant un schéma explicite et la distance minimale d'interaction n'est pas prise en compte. On impose une vitesse positive sur la paroi supérieure et une vitesse négative sur la paroi inférieure, des conditions de symétrie sur les parois latérales, et des conditions de surfaces libres sur les plans d'entrée et de sortie (Figure 187). La hauteur de la cavité est de 1 mm, le rayon de l'agglomérat est de 0,17 mm et la vitesse imposée est de 7 mm/s.

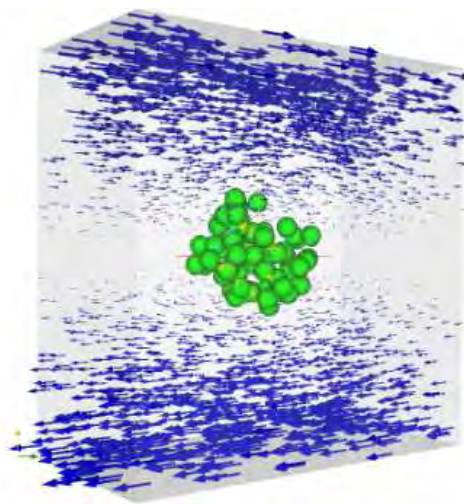


Figure 187 : Champ de vitesse appliqué pour la simulation numérique de la dispersion au cours du temps d'un assemblage de 64 sous-domaines sphériques. Vue cavalière.

Le cas présenté Figure 188 est réalisé avec un maillage de 265 000 nœuds. L'agglomérat est constitué de 64 sous-domaines solides. Le calcul a été réalisé en parallèle sur 8 processeurs pendant 8 jours.

Au départ, l'agglomérat effectue des rotations sur lui-même. Progressivement, les particules se détachent de l'agglomérat par un mécanisme proche de l'érosion, jusqu'à sa dispersion totale.

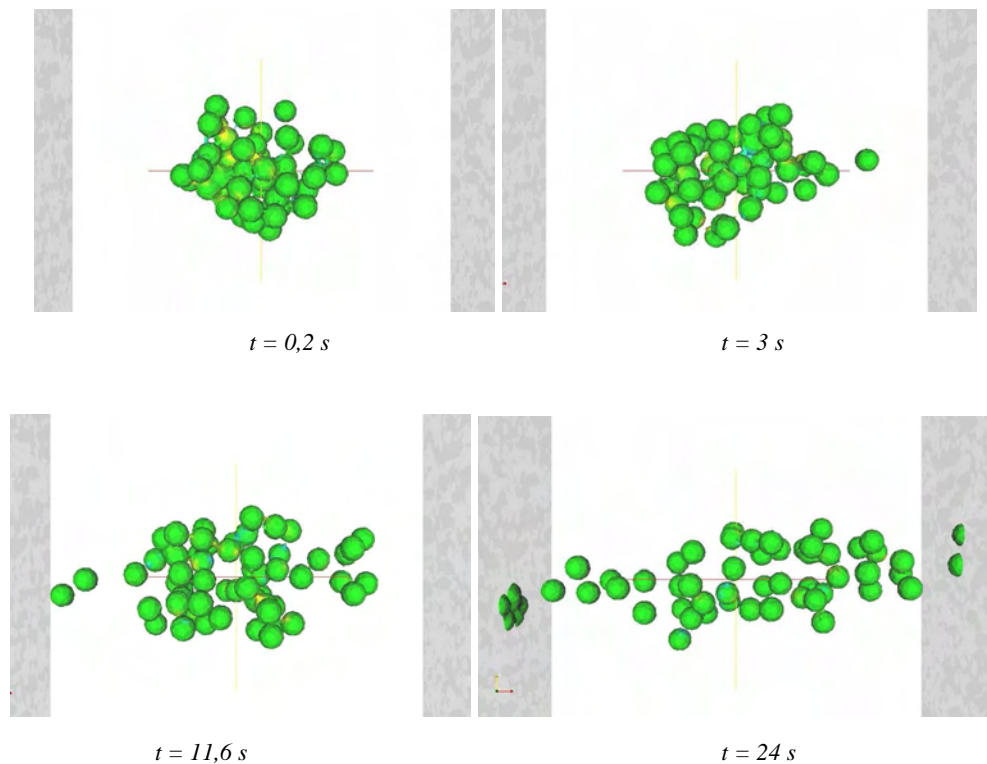


Figure 188 : Dispersion au cours du temps d'un assemblage de 64 sous domaines sphériques. Vue de profil.

Cette simulation a été réalisée pour différents taux de cisaillement. Comme précédemment, nous avons tracé l'évolution du nombre de particules érodées en fonction de la déformation. Les résultats sont présentés sur la Figure 189.

On constate que l'évolution du nombre de particules détachées en fonction de la déformation suit une tendance linéaire. Cependant, les droites obtenues ne passent pas par l'origine. Ceci est dû au fait que le déplacement des particules se fait suivant un schéma explicite. Au début de la simulation, l'agglomérat gonfle (comme nous l'avons décrit dans le paragraphe 2.2.2), ce qui entraîne un décalage des résultats. Nous avons également observé ce phénomène pour les simulations faites avec le même schéma en deux dimensions. En revanche, on remarque à nouveau que, plus le taux de cisaillement est important, plus la dispersion est rapide. Même si l'évolution n'est pas exactement linéaire, la tendance est respectée.

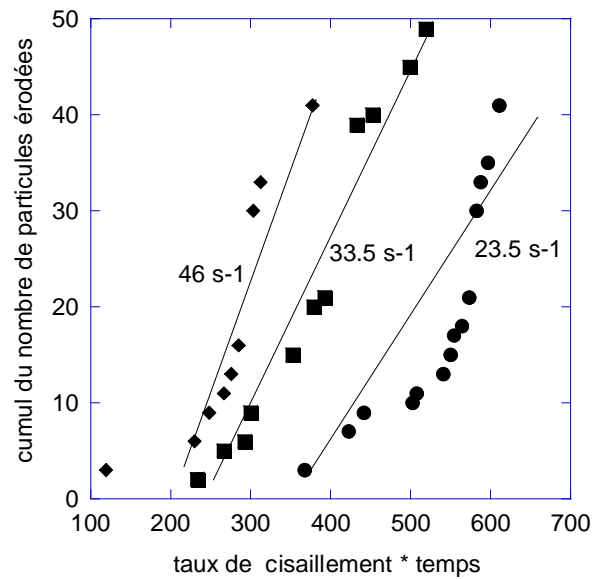
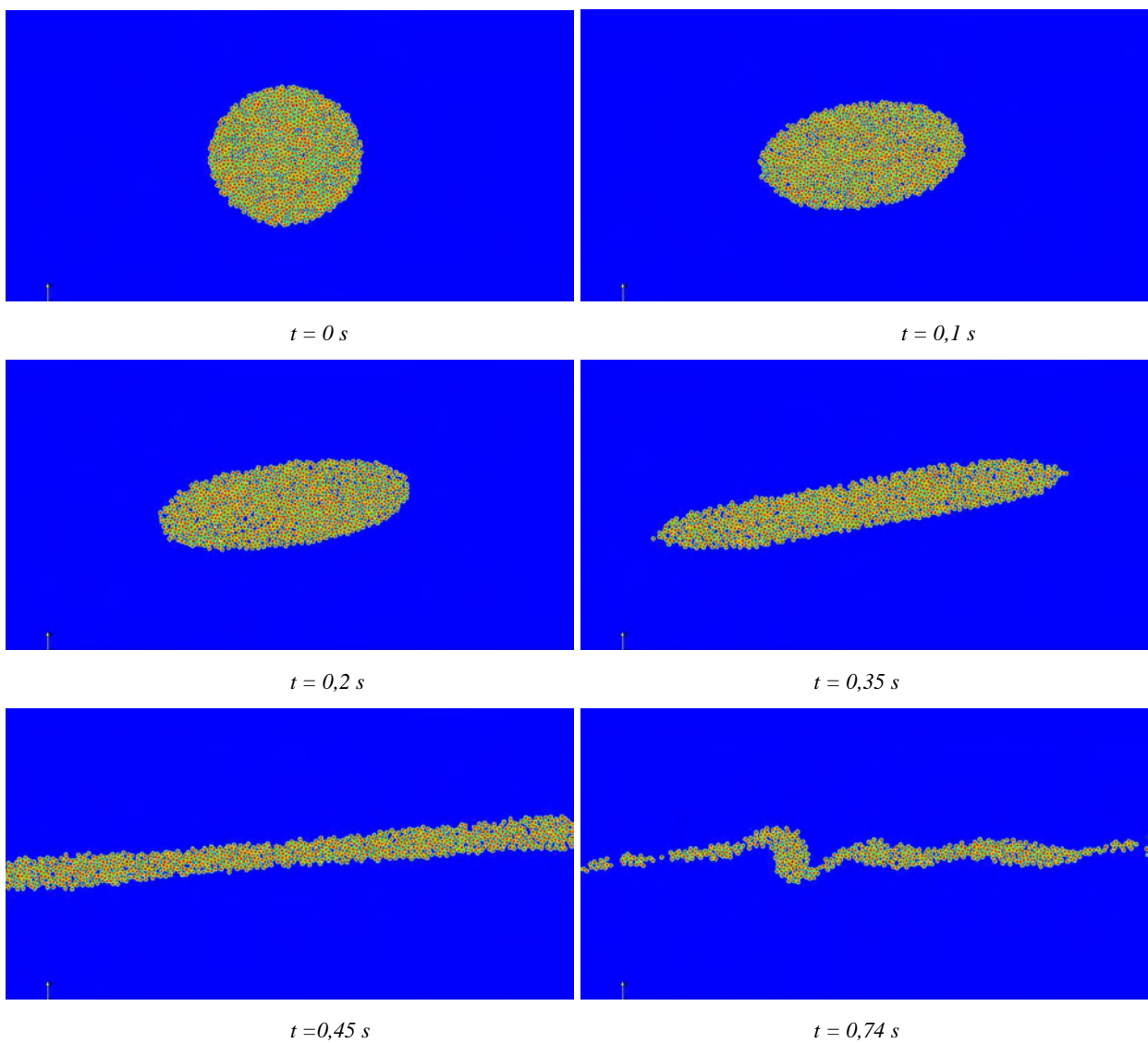


Figure 189 : Cumul du nombre de particules érodées pour un agglomérat de 0,15 mm de rayon soumis à un écoulement de cisaillement simple dans un entrefer de 0,5 mm. Simulation numérique réalisée à trois taux de cisaillement différents 23.5, 33.5 et 46 s⁻¹

Afin de dégager des tendances réalistes à partir des calculs en 3D, il semble important de réaliser ces calculs sur des agglomérats constitués d'un plus grand nombre de particules sphériques. Cependant, ceci implique d'utiliser un maillage de fond constitué d'un nombre de nœuds plus important, ce qui augmente les temps de calculs et nécessite une puissance de calcul importante.

5.3.3. Comportement d'un agglomérat constitué de 1000 particules

Ayant validé notre modèle en étudiant le comportement d'agglomérats constitués de quelques centaines de particules, il semble important de l'utiliser pour modéliser des agglomérats formés d'un grand nombre de particules afin de se placer dans une configuration plus réaliste. Nous avons donc modélisé le comportement d'un agglomérat constitué de 1000 particules immergé dans une cavité de 4 mm de hauteur. Le rayon de l'agglomérat initial est de 1 mm. La vitesse imposée à la paroi est de 30 mm/s. Le maillage est de 225000 noeuds. La simulation est réalisée en utilisant un schéma implicite pour le déplacement des particules et la distance minimale d'interaction. Le maillage étant très fin, le pas de temps doit être petit. Dans ce cas, il est de 0,003 s. Le calcul est réalisé en parallèle sur 8 processeurs, pendant 9 jours. On obtient les résultats présentés sur la Figure 190.



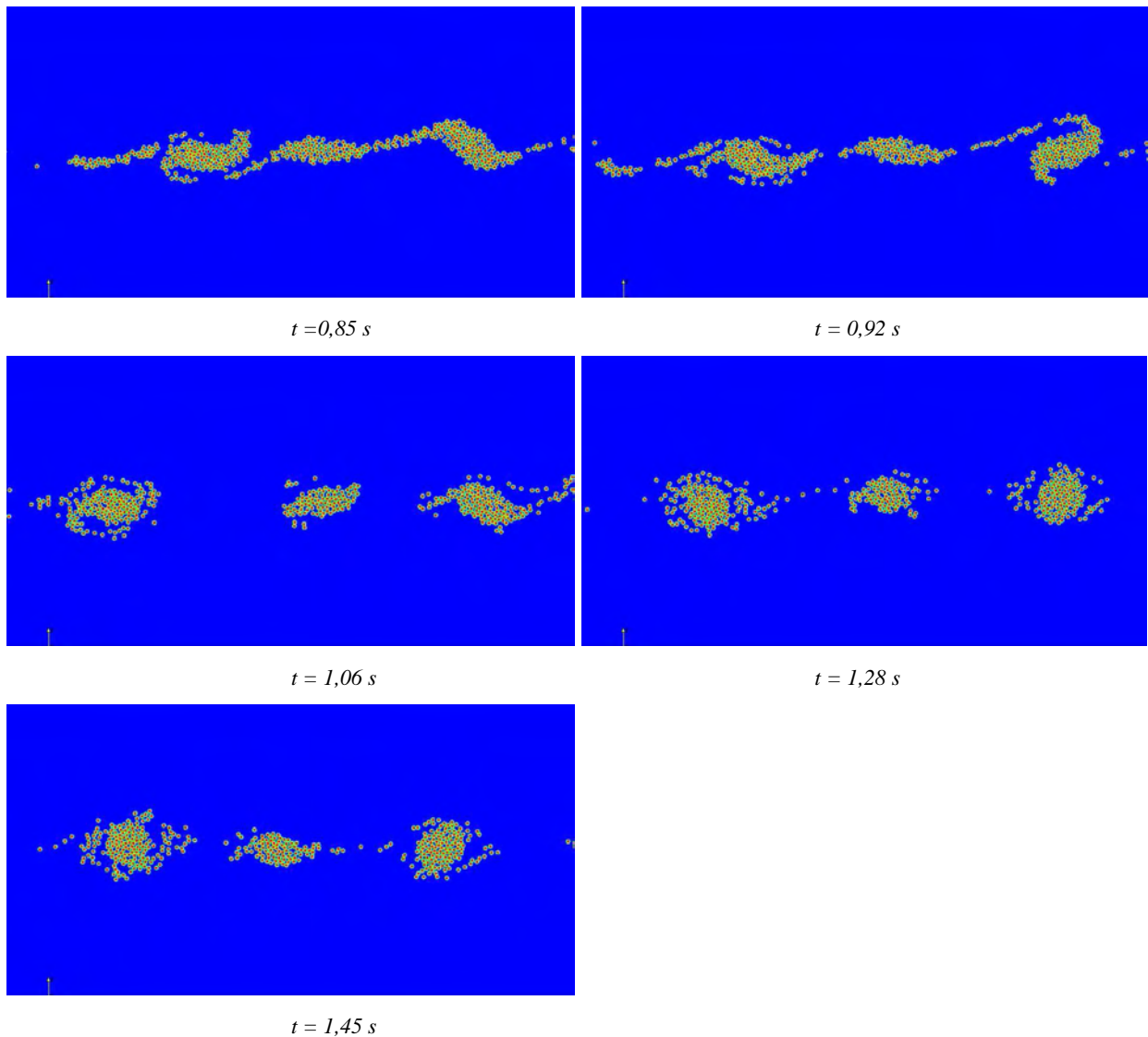


Figure 190 : Comportement d'un agglomérat constitué de 1000 particules au cours du temps

On observe, dans un premier temps, que l'agglomérat tourne sur lui-même et s'oriente dans le sens de l'écoulement. La déformation de l'agglomérat est très importante, il semble, à ce stade du mécanisme, que la rigidité de l'assemblage est insuffisante. Puis, l'agglomérat se casse en quelques fragments constitués de plusieurs dizaines de particules. Ces fragments se dispersent alors peu à peu dans la matrice, suivant un mécanisme qui semble identique à celui observé par Kao et Mason (1973), dans le cas d'amas non cohésifs (Figure 136a). Ceci semble bien confirmer que la force de cohésion appliquée est insuffisante pour permettre au fragment d'avoir un comportement cohésif. Cependant, on voit ensuite que les particules dispersées sont susceptibles de former des liens entre les fragments en formant des queues de comètes.

Ce calcul nous montre les atouts, mais aussi les limites de ce modèle. Au départ, l'agglomérat se déforme fortement car le modèle de forces mis en place ne permet pas de conserver l'agglomérat rigide au cours du calcul. Cette simulation montre la difficulté de l'ajustement des paramètres.

Cependant, on obtient un comportement de l'agglomérat réaliste, dans le sens où l'agglomérat subit une rupture. Puis, les fragments obtenus s'érodent au cours du temps et semblent former les liens entre eux.

Cette étude montre que le modèle de force mis en place permet la modélisation du comportement d'un agglomérat constitué de 1000 particules. L'agglomérat est cassé en quelques fragments, qui sont ensuite dispersés au cours du temps. Des ponts semblent alors se former entre les fragments, grâce aux particules dispersées. Ces liens formés semblent fragiles et peu résistants.

5.4. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de valider le modèle d'interaction mis en place dans cette étude et de l'appliquer pour étudier la dispersion d'agglomérats à l'échelle microscopique. Dans un premier temps, nous avons testé l'influence du schéma de déplacement des particules. Il s'est avéré que dans le cas étudié, il est préférable d'utiliser un schéma implicite qui permet le déplacement des particules suivant une trajectoire curviligne. De plus, afin d'éviter tout le chevauchement du cœur des particules, nous avons mis en place une méthode permettant de maintenir une distance minimale entre les particules.

Fort de ces améliorations, nous avons ensuite étudié l'influence des différents paramètres de la loi d'adhésion qui sont : le rapport des viscosités η_s / η_f avec η_s la viscosité du cœur de la particule et η_f la viscosité du fluide, Z la largeur de la bande d'interpénétration et E la largeur de la bande de cohésion. Pour chacun de ces paramètres, nous avons déterminé leur rôle dans le mécanisme de dispersion, ainsi que leur valeur adaptée aux cas de dispersion traités.

A partir de cette première étude, nous avons ensuite étudié l'influence du taux de cisaillement sur le comportement d'un agglomérat. Nous avons montré qu'un taux de cisaillement faible entraîne l'érosion de l'agglomérat alors qu'un taux de cisaillement élevé déclenche plutôt la dispersion de l'agglomérat par rupture. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales décrites dans la bibliographie.

Ensuite, nous avons traité, plus particulièrement, la cinétique du mécanisme d'érosion. A partir d'une étude bibliographique présentée au début de ce chapitre, nous avons appliqué la loi d'érosion de Collin (2004) à nos cas de simulations. Ce travail a permis d'aboutir au tracé d'une courbe maîtresse décrite par $R_0^3 - R_t^3 = \alpha(\tau - \tau_c) \dot{\gamma} t$. Cette courbe est valable pour toute contrainte, pour une configuration donnée. Cette étude a permis l'obtention de résultats cohérents d'un point de vu qualitatif.

Enfin, nous avons mis à profit l'ensemble de ce travail pour simuler le comportement d'un agglomérat constitué de 1000 particules. Après dispersion, nous avons pu constater la formation de fragments de taille importante (quelques centaines de particules), reliés entre eux par des ponts de particules dispersées dans la matrice. Ce premier travail laisse entrevoir les possibilités de cet outil de modélisation pour aider à la compréhension de la formation d'un réseau de charges conducteur dans la matrice.

Cependant, l'ensemble de ces résultats a également montré que le modèle étudié présenté des limites. Notamment, au niveau de la rigidité de l'agglomérat cisailé. On a constaté, sur

l'ensemble des simulations, une déformation de l'agglomérat dans le sens de l'écoulement. Ce problème est rencontré par l'ensemble des auteurs traitant le sujet.

Conclusions & Perspectives

Conclusions & Perspectives

L'objectif de ce travail était de comprendre l'influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques de polyamides chargés de noir de carbone. Deux approches ont été utilisées :

- Une étude expérimentale, permettant de déterminer les paramètres du procédé favorables aux propriétés électriques et de caractériser les produits obtenus à l'aide de la microscopie, des mesures électriques et de la rhéologie.*
- Une étude numérique traitant de la dispersion d'agglomérats, constitués d'un assemblage de charges sphériques, à l'échelle microscopique.*

Etude des paramètres de mise en œuvre favorisant les propriétés électriques.

Ce travail a été réalisé en traçant les courbes de percolation, représentant la résistivité superficielle en fonction du taux de noir carbone, pour toutes les conditions testées. Cette étude a permis de mettre en évidence la complexité des mécanismes menant à un réseau conducteur. En effet, nous avons pu montrer que les paramètres favorables à son développement ne sont pas ceux d'une dispersion classique.

Dans un premier temps, nous avons effectué cette étude en mélangeur interne et nous avons montré que les paramètres favorables sont une vitesse de rotation faible qui implique un taux de cisaillement faible, un temps de mélange court et une température élevée qui engendre une viscosité faible. Une étude similaire été réalisée à l'aide d'un co-malaxeur Buss, qui est un outil industriel. Nous avons mis en évidence que les paramètres permettant d'améliorer les propriétés électriques sont un débit élevé, qui entraîne un temps de séjour court, une vitesse de vis faible, qui implique un taux de cisaillement bas, et une température élevée, qui favorise une viscosité basse. Les résultats obtenus avec ces deux outils de mélange sont donc cohérents, bien que les paramètres soient différents. De plus, nous avons montré que, pour améliorer les propriétés électriques, il est important d'introduire le noir de carbone dans une matrice de température élevée.

L'ensemble de ces conclusions a été obtenu grâce à l'analyse des courbes de percolation. Ces mesures permettent de caractériser la capacité du réseau formé à transporter un courant électrique. En revanche, elles ne permettent pas d'avoir des informations sur la structure du réseau. Aussi, nous avons caractérisé les mélanges par des techniques de microscopie et rhéologie.

Caractérisation des mélanges conducteurs

Les mélanges conducteurs obtenus ont ensuite été caractérisés par microscopie. Une première étude a été réalisée en microscopie en transmission. Ceci a permis d'observer deux phases : l'une, continue, qui est constituée de polyamide dans lequel sont dispersées les charges de noir de carbone, la seconde, sous forme de nodules sphériques, constituée de Pébax®. A de forts grossissements, on distingue les charges de noir de carbone. En revanche, il n'est pas possible de comparer la structure formée dans deux mélanges différents. Nous avons également observé les échantillons à l'aide d'un AFM équipé d'une pointe conductrice, qui permet de faire simultanément des images topologiques et des mesures de résistance en surface. Ces observations ont confirmé les observations précédentes en donnant une observation très précise des charges. Cette technique s'est donc révélée très prometteuse dans l'étude des polymères conducteurs, mais elle n'a été utilisée que tardivement dans ce travail. Aussi, nous avons mis en place une caractérisation rhéologique des produits.

Cette méthode consiste en trois balayages successifs en déformation. Le premier balayage est effectué de 0,5 à 100%, puis on réalise un balayage retour de 100 à 0,5%, enfin, le troisième consiste en un second balayage aller, de 0,5 à 100% de déformation. Ces mesures permettent d'évaluer la « résistance » du réseau soumis à la déformation. Nous avons pu confirmer que la structure du réseau de charges formé dépend du taux de charges introduit, ainsi que des conditions de mise en oeuvre. Nous avons pu classer les réseaux en fonction des conditions de mise en oeuvre et il en ressort que les conditions favorables déterminées par cette technique (vitesses faibles et temps courts) sont les mêmes que celles déterminées à l'aide des courbes de percolation.

Afin de valider la corrélation entre les mesures rhéologiques et électriques, nous avons mis en place une méthode qui permet de mesurer les propriétés électriques pendant les mesures rhéologiques. Ces mesures ont permis de mettre en évidence une évolution des propriétés électriques au cours de l'essai rhéologique, ce qui signifie qu'il y a une évolution de la structure du réseau, confirmant ainsi les premiers résultats et leurs interprétations. De plus, les mesures couplées, réalisées sur une classe de produits mélangés dans les mêmes conditions, conduisent au classement des produits en deux familles distinctes : mélanges conducteurs/mélanges isolants. Ce classement dans chacune des deux familles dépend des conditions de mise en oeuvre. Plus les conditions sont favorables, plus elles diminuent la distance moyenne entre les amas de noir, ce qui favorise la formation d'un réseau percolant au sein de la matrice. Dans ce cas, la transition entre les deux familles se fait pour des taux de charges plus faibles. Ces résultats ont été obtenus pour les produits mélangés avec les deux outils de mélange étudiés et elles ont, à nouveau, confirmé les conclusions obtenues lors de l'étude des paramètres de mise en oeuvre.

L'étude expérimentale a permis de déterminer les paramètres de mise en œuvre favorables aux propriétés électriques. Nous avons également mis en place une méthode de caractérisation innovante permettant de classer les structures des réseaux formés. Cependant, l'ensemble de ces résultats met en évidence la nécessité de disposer d'un outil de modélisation numérique pour aider à la compréhension des mécanismes subis par les charges au cours du mélangeage.

Modélisation directe d'agglomérats

Dans l'optique de comprendre les mécanismes de formation d'un réseau, nous avons proposé une méthode de simulation directe pour simuler le comportement d'un assemblage de particules. L'originalité de cette approche est qu'il n'est pas nécessaire d'exprimer, de manière explicite, l'ensemble des forces et interactions hydrodynamiques régissant le système pour déterminer son comportement. En effet, cette méthode permet de calculer directement les champs de vitesse et de pression d'un fluide en prenant en compte la présence de particules rigides. La condition de mouvement rigide du fluide situé dans les particules est obtenue en pénalisant sa déformation par une grande viscosité. Connaissant le champ de vitesse, les particules sont ensuite déplacées dans le fluide à l'aide d'une méthode particulière.

L'agglomérat est constitué d'un assemblage de particules sphériques et rigides. Ces particules sont liées entre elles par une viscosité de cohésion. Celle-ci est appliquée dans une bande de recouvrement située autour du cœur rigide de la particule. Dans cet espace, la viscosité évolue linéairement. Les paramètres permettant d'ajuster la force visqueuse sont la viscosité du fluide, la viscosité du cœur des particules, le rayon du cœur de la particule et la taille de la bande de recouvrement.

Simulation de la dispersion d'agglomérat dans un écoulement de cisaillement

Nous avons commencé par tester les paramètres du modèle mis en place afin de déterminer leurs influences sur les mécanismes de dispersion, puis nous l'avons appliqué à l'étude de la dispersion d'agglomérats à l'échelle microscopique. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du taux de cisaillement sur le comportement d'un agglomérat. Nous avons montré qu'un taux de cisaillement faible entraîne l'érosion de l'agglomérat alors qu'un taux de cisaillement élevé déclenche plutôt la dispersion de l'agglomérat par rupture. Ces résultats sont en accord qualitatif avec les observations expérimentales décrites dans la bibliographie.

Ensuite, nous avons traité, plus particulièrement, la cinétique du mécanisme d'érosion. Nous avons appliqué la loi d'érosion de Collin [Collin (2005)] à nos cas de simulations. Ce travail a permis d'aboutir au tracé d'une courbe maîtresse décrite par $R_0^3 - R_t^3 = \alpha(\tau - \tau_c)t$. Cette courbe est valable pour toute contrainte, pour une configuration donnée. Cette étude a permis l'obtention

de résultats cohérents d'un point de vu qualitatif.

Enfin, dans l'optique de simuler des agglomérats de taille plus réaliste, nous avons simulé le comportement d'un agglomérat constitué de 1000 particules. Après dispersion, nous avons pu constater la formation de fragments de taille importante (quelques centaines de particules), reliés entre eux par des ponts de particules dispersées dans la matrice.

Ce travail ouvre différentes perspectives

L'ensemble de cette étude expérimentale a permis de répondre à un certain nombre de questions. Cependant, certains points restent à approfondir, notamment sur l'influence des conditions de mise en oeuvre sur le réseau de NC. Il semble qu'une des techniques complémentaires les plus intéressantes serait de caractériser le matériau par coupes successives en microscopie (par exemple à l'aide d'un AFM équipé d'une pointe conductrice) puis de réaliser une reconstitution du réseau en 3D. Ce travail pourrait alors être en mesure de nous donner de nouvelles informations précises sur l'impact des conditions de mise en oeuvre sur la structure et ceci pourrait également aider à interpréter les résultats des mesures rhéologiques et des mesures couplées obtenues.

De plus, étant donné que nous avons réalisé des mesures de résistivités superficielle et volumiques, il serait également intéressant de comparer ces deux techniques. De la même façon, il faudrait également déterminer l'influence de l'état des mélanges (fondu/solide) sur les mesures de résistivités. Ces différents travaux permettraient de déterminer les conditions de mesures les plus pertinentes pour la suite de cette étude mais aussi, de mieux comprendre les résultats déjà obtenus.

Au niveau de la modélisation de la dispersion d'agglomérats, ce travail en est à ses débuts mais il laisse apercevoir les possibilités de cet outil dans la compréhension de la formation d'un réseau conducteur dans la matrice. A moyen terme, notre objectif est de pouvoir étudier la dispersion d'agglomérats constitués de plusieurs centaines de particules dans des écoulements complexes en 3D. Cependant, dans un premier temps, il semble important de commencer par améliorer l'utilisation du modèle. En effet, l'ensemble des résultats a montré que le modèle étudié présente des limites, notamment au niveau de la rigidité de l'agglomérat cisailé. Nous avons constaté une déformation de l'agglomérat dans le sens de l'écoulement, sur l'ensemble des simulations, qui est due à une rigidité insuffisante de l'assemblage. Il serait donc nécessaire de comprendre l'origine exacte de ce phénomène, qui est très prononcé dans le cas de l'agglomérat constitué de 1000 particules, afin de le corriger. On peut cependant noter que ce problème est rencontré par l'ensemble des auteurs traitant le sujet, bien qu'ils introduisent des expressions de forces réalistes dans leurs modèles.

Ensuite, l'une des perspectives les plus intéressante serait d'étudier les interactions entre

plusieurs agglomérats situés dans un écoulement de cisaillement, puis d'utiliser cet outil pour comprendre l'influence des paramètres (taux de cisaillement, temps) sur la formation du réseau. Cette étude pourrait ensuite être complétée par un travail similaire dans des écoulements complexes.

Enfin, pour enrichir ce travail, il serait ensuite intéressant de réaliser des calculs en 3D. Ces calculs ont été peu nombreux dans cette étude car ils nécessitent l'utilisation de gros maillages, qui alourdissent considérablement les temps de calculs. Cependant, avec l'évolution rapide des moyens de calculs, il sera possible très rapidement de réaliser des calculs 3D d'agglomérats constitués de quelques centaines de particules.

Bibliographie

- Abry JC, Choi YK, Chateauminois A, Dalloz B, Giraud G, Salvia M (2001) *In-situ monitoring of damage in CFRP laminates by means of AC and DC measurements*. Comp. Sc; and Technol. 61:855-864
- Agassant JF, Avenas P, Sergent JP, Vergnes B, Vincent M (1996) *La mise en forme des matières plastiques*, 35-98, Lavoissier Ed, Paris
- Astruc M, Vervoort S, Nouatin HO, Coupeze T, De Puydt Y, Navard P, Peuvrel-Disdier E (2003) *Experimental and numerical study of the rotation and the erosion of fillers suspended in viscoelastic fluids under simple shear flow*, Rheol. Acta, **42**:421-431
- Bar-Chaput S, Carrot C (2006) *Rheology as a tool for the analysis of the dispersion of carbon filler in polymers*. Rheol Acta 45:339-347
- Basset O (2006) *Simulation numérique d'écoulement de fluides hétérogènes sur grille de calcul*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Bagster D F, Tomi D (1974) *The stresses within a sphere in simple flow fields*, Chem. Eng Sci., **29**:1773-1783
- Batchelor GK, Green JT (1972) *The hydrodynamic interaction of two small freely-moving spheres in a linear flow field*, J. Fluid Mech., **56**: 375-400
- Bikard J, Menard P, Peuvrel-Disdier E, Budtova T (2006) *3D numerical simulation of the behaviour of a spherical particle suspended in a Newtonian fluid and submitted to a simple shear*, Comp. Mat. Sc, **37**: 517-525
- Beaume G (2005) *Simulation numérique directe d'écoulements de fluides complexes*, Mémoire d'avancement, Ecole des Mines de Paris
- Beaume G (2007) *Simulation numérique directe d'écoulements de fluides complexes*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris
- Bohin F, Manas-Zloczower I, Fekke DL (1996) *Kinetics of dispersion for sparse agglomerates in simple flows: application to silica agglomerates in silicone polymers*. Chem. Eng. Sci. 51:5193-5204
- Bolen WR, Colwell RE (1958) *Intensive mixing*, SPE Journal, 24-28

Boonstra BB (1977) *Resistivity of vulcanized compounds of rubber and carbon black*. Rubber Chem Tech 50:194-210

Boonstra BB, Medalia IA (1963) *Effect of carbon black dispersion on the mechanical properties of rubber vulcanizates*. Rubber Chem Tech 36:115-42

Brito M (2006) *Impact du profil de vis du Co-malaxeur Buss sur les propriétés des PA12/Pébax chargés avec du noir de carbone*, Rapport de stage, Ecole Polytechnique de Montréal

Bueche F (1972) *Electrical resistivity of conducting particles in an insulating matrix*, J. Appl. Phys., **43**:4837-4838

Carmona F, Ravier J (2002) *Electrical properties and mesostructure of carbon black-filled polymers*. Carbon 40:151-156

Cassagnau P, Mélis F (2003) *Non-linear viscoelastic behaviour and modulus recovery in silica filled polymer*. Polymer 44:6607-6615

Cembrola RJ (1983) *Resistivity and surface roughness analysis for evaluating carbon black dispersion in rubber*. Rubber Chem Tech 56:233-245

Collin V (2004) *Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris

Collin V, Peuvrel Disdier E (2005) *Dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix*, Elastomery, 9:9-15

Cundall PA, Strack ODL (1979) *A discret numerical model for granular assemblies*, Geotechnique, **29**:47-65

Daboussy D (2000) *Calculs 3D multi-fluides appliqués à la co-injection et à l'injection assistée gaz* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

Das NC, Chaki TK, Khastgir D (2002) *Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites*. Carbon 40:807-816

Diaz-Goano C, Mnev PD, Nandakumar K (2003) *A fictitious domain/finite element method for particulate flows*, J of Comput Phys, **192**:9105-123

Dizon ES (1976) *Processing in an internal mixer as affected by carbon black properties*, Rubber Chem Technol, **49**:12-27

Donnet JB, Bansal RC, Wang MJ (1993) *Carbon black : Science and technology*, Marcel Dekker, New York

Donnet JB, Custodero E, Wang TK (1996) *Atomic force microscopy of carbon black aggregates*, Kautsch und Gummi Kunst, **49**:274-279

Fan X, Phan-Thien N, Zeng G R (1998) *A direct simulation of fibre suspensions*. J of Non Newt Fluid Mec, **74**:113

Fanelli M, Feke DL, Manas-Zloczower I, (2006a) *Prediction of the dispersion of particule clusters in the nano-scale – Part I:Steady shearing responses*, Polym Eng Sc, **61**: 473-488

Fanelli M, Feke DL, Manas-Zloczower I, (2006b) *Prediction of the dispersion of particule clusters in the nano-scale – Part II :Unsteady shearing responses*, Polym Eng Sc, **61**:4944-4956

Feller JF, Linossier I, Charpentier A (2002a) *Conductive Polymer Composites (CPCs): influence of processing conditions, shear rate and temperature, on electrical properties of poly(butylenes terephthalate) / poly(ethylene -co-ethyl acrylate)-carbon black blends*. Proceedings 19th Congress of the Polymer Processing Society, Guimaraes, CD Rom

Feller JF, Linossier I, Grohens Y. (2002b) *Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties*. Mat Letters, **57**:64-71

Feller JF, Linossier I, Levesque (2002c) *Conductive Polymer Composites (CPCs): Comparaison of electrical properties of poly(ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black with poly(butylenes terephthalate) / poly(ethylene -co-ethyl acrylate)-carbon black blends*. Polym Adv Technol **13**:714-724

Feller JF, Petitjean E (2003) *Conductive polymer composites (CPC): influence of processing conditions, shear rates and temperatures on electrical properties of poly(butylene terephthalate)/poly(amide12-b-tetramethyle-neglycol)-carbon black blends*. Macromol Symp 203:309-315

Glowinski R, Pan T-W, Hesla T, Joseph D (1999) *A distributed Lagrange multiplier/fictitious domain method for particulate flow*, Int J Multiphase Flows, **25**:755-794

Glowinski R, Pan T-W, Hesla T, Joseph D, Periaux J (2001) *A fictitious domain approach to the direct numerical simulation of incompressible viscous flow past moving rigid bodies: Application to particulate flow*, J of Comput Phys, **169**:363-425

- Gopalkrishnan P, Manas-Zloczower I, Feke DL (2005) *Investigating dispersion mechanisms in partially infiltrated agglomerates : interstitial fluid effects*, Powder Technol., **156**:11-119
- Higashitami K, Iimura K, Sanda H (2001) *Simulation of deformation and breakup of large aggregates in flows of viscous fluids*, Chemic Eng Sc, **56**:2927-2938
- Hopkins AR, Reynolds JR (2000) *Crystallisation driven formation of conducting polymer networks in polymer blends*, Macromol **33**:5221-5226
- Horwatt SW, Manas-Zloczower I, Feke DL (1992) *The influence of structural heterogeneities on the cohesivity and break-up of agglomerates in simple shear flows*, Powder Technol, **72**:113-119
- Houze F, Meyer R, Scheegans O, Boyer L (1996) *Imaging the local electrical properties of metal surfaces by atomic force microscopy with conducting probes*, Appl Phys Lett **69**:1975-1977
- Hu H (1996) *Direct simulations of flows of solids-liquid mixtures*. Int J Multiphase Flow, **22**:335-352
- Huang JC (2002) *Carbon black filled conducting polymers and polymer blends*. Adv. Polym. Technol., **21**:299-313
- Joung CG, Phan-Thien N, Fan X (2002) *Viscosity of curved fibers in suspension*, J of Non Newt Fluid Mech, **102**
- Jaramillo GJH (2004) *Etude de la dispersion de noir de carbone dans du polyamide 12*, Rapport de Mastère, Ecole des Mines de Paris
- Kalyon DM, Birinci E, Yazici R, Karuv B, Walsh S (2002) *Electrical properties of composites as affected by the degree of mixedness of the conductive filler in the polymer matrix*. Polym Eng Sci **42**:1609-1617
- Kao SV, Mason SG (1975) *Dispersion of particles by shear*, Nature, **253**:619-621
- Kirkpatrick S (1973) *Percolation and conduction*, Rev. Mod. Phys **45**:574-588
- Kohjiya S, Katoh A, Shimanuki J, Hasegawa T, Ikeda Y (2005) *Nanostructural observation of carbon black dispersion in natural rubber matrix by three dimensional transmission electron microscopy*. J Mat Sci **40**:2553-2555
- Kohjiya S, Katoh A, Suda T, Shimanuki J, Ikeda Y (2006) *Visualisation of carbon black networks in rubbery matrix by skeletonisation of 3D-TEM image*. Polymer **47**:3298-3301
- Kupke M, Schulte K, Schüler R (2000) *Non-destructive testing of FRP by d.c. and a.c. electrical*

methods. Comp Sc Technol **61**:837-847

Laure P, Beaume G, Basset O, Silva L, Coupez T (2005) *Les méthodes numériques pour les écoulements de fluides chargés*, 1^{er} colloque du GDR interactions fluide-structure

Leboeuf M (2005) *Etude des modèles de dispersion de charges minérales dans une matrice polymère*, Mémoire bibliographique, Ecole des Mines de Paris

Leboeuf M, Coupez T, Ghamri N, Vergnes B, Brûlé B (2006) *Simulation directe de la dispersion d'agglomérat dans une matrice polymère sous l'effet d'un cisaillement*, 41^{ème}. Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Cherbourg, CD Rom

Leboeuf M., Coupez T., Ghamri N., Brûlé B, Vergnes B (2007a) *Comportement rhéologique et conductivité électrique de polyamides chargés de noir de carbone*, Rhéologie, **11**

Leboeuf M., Coupez T., Ghamri N., Brûlé B, Vergnes B (2007b) *Influence of mixing conditions on rheological behavior and electrical conductivity of polyamides filled with carbon black*, Rhéol. Acta, in press.

Lee BL (1992) *Electrically conductive polymer composites and blends*. Polym Eng Sci 32:36-42

Lux F (1993a) *Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials*. J Mat Sci 28:285-301

Lux F (1993b) *Percolation in electrical conductive polymer/filler systems. I: density/filler curves according to a new thermodynamic percolation model*, Polym Eng Sci 33:334-342

Lyu MY, White JL (1998) *Residence time distributions and basics studies of flows and melting in a modular buss kneader*, Polym Eng Sc 38:1366-1377

Manas-Zloczower I, Nir A, Tadmor Z (1982) *Dispersive mixing in internal mixers. A theoretical model based on agglomerate rupture*, Rubber Chem Tech 55:1250-1285

Manas-Zloczower I, Foke DL (1989) *Analysis of agglomerate rupture in linear flow field*, Intern. Polym Proc, 4:3-8

Margolis JM (1989) *Conductive Polymers and Plastics*, Chapman & Hall, New York

Martinon P (1994) *Elastomères solides : mise en oeuvre*, Technique de l'ingénieur.

Mc Kelvey JM (1962) *Polymer Processing*, John Wiley & Son, Inc, NY

- Medalia AI (1986) *Electrical conduction in carbon black composites*. Rubber Chem Tech 59:432-454
- Megally A (2005) *Etude et modélisation de l'orientation de fibres longues dans des thermoplastiques renforcés*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Narkis M, Vaxman A (1984) *Resistivity behaviour of filled electrically conductive crosslinked PE*, J. Appl Polym Eng, **29**:1639-1652
- Payne AR (1965) Reinforcement of Elastomers. Interscience, New York
- Pecastaings G (2005) *Contribution à l'étude et à la modélisation de la mésostructure de composites polymères-noir de carbone*, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I
- Powell RL, Mason SG (1982) *Dispersion by laminar flows*, A.I.Ch.E. J., **28**: 286-293
- Ravier J, Houzé F, Carmona F, Schneegans O, Saadaoui H (2001) *Mesostructure of polymer/carbon black composites observed by conductive probe atomic force microscopy*. Carbon 39:287-324
- Rwei SP, Manas-Zloczower I, Feke DL (1990) *Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows*, Poly Eng Sci, **30**:701-706
- Rwei SP, Feke DL, Manas-Zloczower I (1991) *Characterization of agglomerate dispersion by erosion in simple shear flow*. Polym Eng Sci 31:558-562
- Rwei SP, Ku FH, Cheng KC (2002) *Dispersion of carbon black in a continuous phase: electrical, rheological and morphological studies*, Colloid Polym Sc, **280**:1110-1115
- Scurati A, Feke DL, Manas-Zloczower I (2002) *Model and analysis for kinetics of agglomerate erosion in simple shear flows*. Meeting of the ACS Rubber Division, Savannah (Georgia)
- Seyvet O (1999) *Etude rhéo-optique de l'imprégnation et de la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans des polymères*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris
- Shon K, Chang D, White JL (1999) *A comparative study of residence time distributions in a kneader, continuous mixer, and modular intermeshing co-rotations and counter-rotating twins screw extruders*, Intern Polym Proc, 14:1
- Sichel EK (1982) Carbon Black - Polymer Composites, Marcel Dekker, New York
- Sumita M, Sakata K, Asai S, Miyasaka K, Nakagawa H (1991) *Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blend filled with carbon black*, Polymer Bulletin, 25:265-271

Tang H, Chen X, Luo Y (1996) *Electrical and dynamic mechanical behavior of carbon filled polymer composites*, Eur Polym J, **32**:963-966

Tapadia P, Ravindranath S, Wang SQ, (2006) *Banding in entangled polymer fluids under oscillatory shearing* Phys Rev Let , **96**:196001

Tchoudakov R, Breuer O, Narkis M (1996) *Conductive polymer with low carbon black loading: Polypropylene/Polyamide*, Polym Eng Sc, **36**:1336-1346

Thornton C, Yin KK, Adams MJ (1996) *Numerical simulation of the impact fracture and fragmentation of agglomerates*, J Phys D: Appl Phys , **29**:424-435

Tsuji Y, Tanaka T, Ishida T (1992) *Lagrangian numerical simulation of plug flow of cohesionless particles in a horizontal pipe*, Powder Technol, **71**:239-250

Valette R, Bruchon J, Dignonnet H, Laure P, Leboeuf M, Silva L, Vergnes B, Coupez T (2007) *Fluid-structure interaction methods for multiscale simulation of mixing processes*, Méca et Indus, **8**:251-258

Vergnes B, Della Valle G, Colonna P (2003) *Rheological properties of biopolymers and applications to cereal processing*. In : Galetunk G, Breslauer KJ (eds) *Characterization of Cereals and Flours*, Marcel Dekker, New York, pp 209-265

Wan Y, Xiong C, Yu J, Wen D (2005) *Effect of processing parameters on electrical resistivity and thermo-sensitive properties of carbon-black/styrene-butadiene-rubber composite membranes*. Compos Sci Tech 65:1769-1779

Weber I, Schwartz P (2001) *Monitoring bending fatigue in carbon-fibre/epoxy composite strands: a comparison between mechanical and resistance techniques*. Compos Sci Technol 61:849-853

Wessling B, Volk H, Mathew WR, Kulkarni VG (1988) *Models for understanding processing properties of intrinsically conductive polymers*, Mol Cryst Liq. Cris , **160**:205-220

Wu G, Asai S, Sumita M, Hattori T, Higuchi R, Washiyama J (2000) *Estimation of flocculation structure in filled polymer composites by dynamic rheological measurements*. Colloid Polym Sci **278**:220-228

Wu G, Lin J, Zheng Q, Zhang M (2006) *Correlation between percolation behaviour of electricity and viscoelasticity for graphite filled high density polyethylene*. Polymer 47:2442-2447

Wu G, Zheng Q (2004) *Estimation of the agglomeration structure for conductive particles and fiber-filled high-density polyethylene through dynamic rheological measurements*, J Polym Sci, Part B :

Polym Phys, 42:1199-1205

Yamane Y, Kaneda Y, Doi M (1994) *Numerical simulation of semi dilute suspensions of rodlike particles in shear flows*. J of Non-Newt Fluid Mec, **54**:405

Yu G, Zhang MQ, Zeng HM (1998) *Carbon black filled polyolefine as a positive temperature coefficient material: effect of composition, processing and filler treatment*. J Appl Polym Sci 70:559-566

Yu J, Zhang LQ, Rogunova M, Summers J, Hiltner A, Baer E (2005) *Conductivity of polyolefins filled with high-structure carbon black*. J Appl Polym Sci 98:1799-1805

Yurekli K, Krishnamoorti R, Tse MF, McElrath KO, Tsou AH, Wang HC (2001) *Structure and dynamics of carbon black-filled elastomers* J Polym Sci Part B Polym Phys 39:256-275

Zallen R (1983) *The physics of amorphous solids, chap4 : The percolation model*, Wiley, New York

Zilberman M, Siegman A, Narkis M (2000) *Electrically conductive extruded filaments of polyaniline/polymer blends*, J polym Eng, **20**:97-109

Résumé :

Ce travail de thèse porte sur l'étude de l'influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques de polyamides chargés de noir de carbone. Deux approches sont utilisées :

- Une étude expérimentale dont le but est de déterminer les paramètres du procédé favorables aux propriétés électriques. Nous avons caractérisé les produits obtenus à l'aide de la microscopie ainsi que de mesures électriques et rhéologiques. Pour cela, nous avons mis en place une nouvelle méthode de caractérisation qui consiste à mesurer simultanément les propriétés rhéologiques et électriques des produits.
- Une étude numérique traitant de la dispersion d'un agglomérat dans un écoulement de cisaillement, à l'échelle microscopique. La charge modélisée est constituée d'un assemblage de charges sphériques, reliées entre elles par une énergie de cohésion.

Mots clés : polymères conducteurs, noir de carbone, propriété électrique, rhéologie, réseau, dispersion, simulation directe, agglomérat

Abstract:

In this study, we present the influence of mixing conditions on electrical and rheological properties of polyamide filled with carbon black. This work is composed of two approaches:

- An experimental approach which is an investigation of the mixing condition influences (rotor speed, temperature, mixing time) on electrical conductivity. We have characterised the compounds by microscopy and rheometry. Then, we have developed a new characterization method which consists in simultaneous measurements of both rheological and electrical properties of the conductive compounds.
- A numerical approach which is a direct numerical simulation of shear induced dispersion of spherical fillers in polymer matrix. An agglomerate, immersed in an incompressible Newtonian fluid, is modelled by spherical particles linked together by cohesive energy.

Key word: conductive polymer, carbon black, electrical properties, rheology, network, dispersion, direct simulation, agglomerate